



ANALES

LABORATORIO DE ENSAYO DE MATERIALES
E INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS DE LA
PROVINCIA DE BUENOS AIRES

2 - 1975

ISSN 0302-5756



ANALES

LABORATORIO DE ENSAYO DE MATERIALES
E INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS DE LA
PROVINCIA DE BUENOS AIRES

2 · 1975

AUTORIDADES DEL MINISTERIO DE OBRAS PUBLICAS

Ministro, Arq. Alberto Liberman

Subsecretario de Obras Públicas, Ing. Pablo Juan Prati

Subsecretario de Urbanismo y Vivienda, Arq. Juan M. Valcarcel

L E M I T

Director, Dr. Francisco Fidalgo

Sub-Director, Lic. Aníbal J. Figini

**Jefe del Departamento Ingeniería Eléctrica, Mecánica e Hidráulica
Ing. Mecánico y Electricista Héctor P. Alcalde**

**Jefe del Departamento Ingeniería Civil y Tecnología de la Construcción
Ing. Civil Luis M. Fossa**

**Jefe del Departamento Tecnología Aplicada y Plantas Experimentales
Dr. en Química Luis A. Mennucci**

**Jefe del Departamento Análisis y Ensayo de Materiales
Dr. en Química Vicente J. D. Rascio**

Dirección de los Anales: Dr. Vicente J. D. Rascio

Diagramación: Sra. Elba D. Ardenghi de Lacabe

Fotografía: Qco. Sr. Francisco Da Cruz

Impresión: Talleres Gráficos del M. O. P.

Compaginación: Sr. Carlos Sosa

L. E. M. I. T.

52, entre 121 y 122

LA PLATA - ARGENTINA

**TIEMPO DE PENETRACION DEL
IMPREGNANTE EN EL CUERO ***

Dr. Alberto Sofia **

Lic. Víctor D. Vera

Lic. Jorge Vergara

Serie II, nº 288

- * Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC), promovido por LEMIT e INTI (La Plata, Argentina). Trabajo presentado al IV Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Santiago de Chile, noviembre 1974.
- ** Director del CITEC. Carrera del Investigador Científico, CONICET, Argentina.

I. INTRODUCCION

La industria curtidora, en vista de que la calidad de sus curtidos mejora apreciablemente, está utilizando cada vez en mayor medida el proceso de impregnación de la flor del cuero con formulaciones poliméricas.

Esta situación nos impulsó a estudiar con detalle este proceso de impregnación con el objeto de aportar conocimientos y lograr una mejor comprensión del mismo.

Así fue que ejecutamos una serie de investigaciones que abarcaron desde el estudio de la influencia de distintos aditivos a la formulación, hasta el examen de la incidencia de modificaciones producidas en el soporte cuero (recurtido y nutrición) sobre el citado proceso, habiéndose empleado en todos los casos diversas resinas acrílicas (1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7).

En esos trabajos, también nos detuvimos a estudiar el empleo de un método simple de ensayo previo, que permitiera ajustar con cierta aproximación, la formulación más adecuada para un determinado tipo de cuero.

Al respecto, dio buenos resultados el verter rápidamente sobre el cuero un volumen conocido de la formulación y luego medir el tiempo que demanda su absorción por el soporte cuero.

Ese tiempo de penetración (TP), que depende de la naturaleza y concentración de la resina acrílica y los aditivos usados, informa convenientemente sobre las posibilidades de la formulación impregnante seleccionada.

Se puede afirmar que aquellas formulaciones que alcancen los menores TP, serán las que generalmente satisfagan el principal objetivo del proceso, esto es, el aumentar la firmeza original de la flor del cuero.

También hemos observado, que la curva de TP en función del humectante o solvente agregado parece ser similar en las distintas zonas del cuero. Esto es, que se alcanza el mínimo de TP con prácticamente una misma formulación.

T A B L A I

FORMULACIONES DE IMPREGNANTES

Formulación	1	2
Resina acrílica, sólidos (%).....	10	10
Humectante (%)	0	4
Alcohol etílico (%)	20	20

T A B L A II

PROPIEDADES DE LA EMULSION ACRILICA

Naturaleza del polímero base (1)	Acrilato de butilo
Tamaño de partículas (micrones) (2) ...	0,09
Concentración de sólidos (%)	40
Densidad (g/cm ³)	1,04
Valor de pH	4,1

(1) Espectrografía de infrarrojo

(2) Microscopio electrónico

Sin embargo, verificamos que el valor de TP mínimo difiere para cada zona.

En vista de ello, este estudio trata de establecer el grado de variabilidad del ensayo de TP en toda el área del cuero y entre diferentes cueros de una misma partida.

Asimismo, se desea detectar qué zona representa el TP promedio de los cueros y en base a una determinada precisión del TP para esa zona, calcular el número de cueros (tamaño de la muestra) que es necesario ensayar, para lograr tener conocimiento del TP promedio de la partida.

Se utilizará para el estudio una formulación impregnante (nº 2, tabla I) que en ensayos previos alcanzaba el mínimo TP y desde este punto de vista óptima para impregnar el cuero.

Asimismo, para observar que es lo que ocurre en cuanto a variabilidad con formulaciones de mayor TP, se empleará también otra similar a la primera pero exenta de humectante no iónico (nº 1, tabla I).

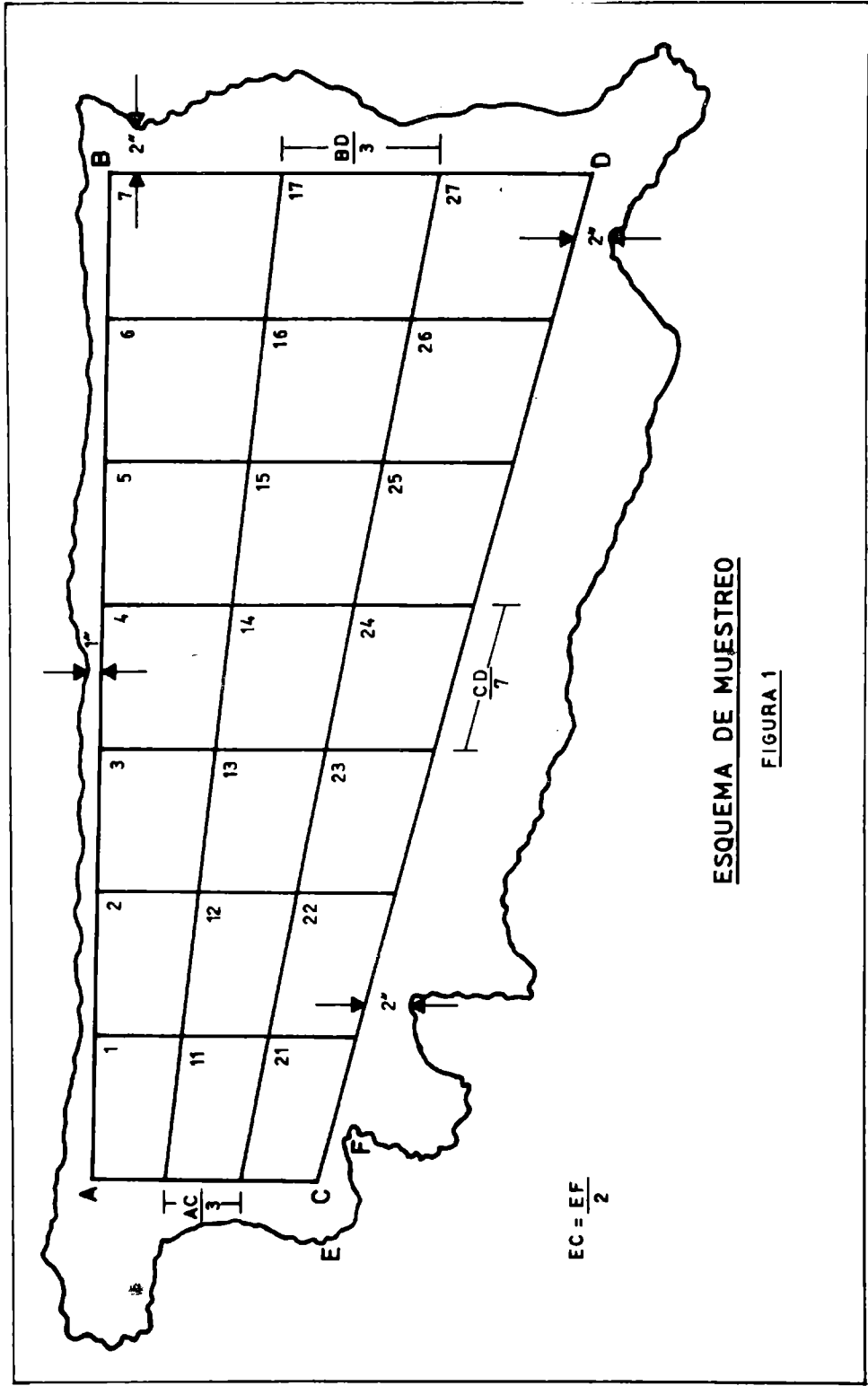
II. MATERIALES Y METODOS

Se utilizaron 4 cueros vacunos curtidos al cromo, recurtidos al vegetal-sintético, flor corregida para capellada.

Cada cuero se dividió en 2 mitades (chapas) a través de la línea del espinazo y cada una de las 8 chapas así generadas se fraccionaron en 21 bloques según el esquema adoptado por Kanagy et al. (8) que se aprecia en la figura 1.

La determinación del tiempo de penetración (en segundos) del impregnante, se efectuó vertiendo rápidamente sobre el cuero 0,1 cm³ de la formulación en estudio y midiendo con un cronómetro el tiempo requerido para que dicho volumen fuera absorbido por el cuero.

Esta determinación de TP se realizó por quintuplicado



en cada uno de los 21 bloques del cuero y para cada una de las dos formulaciones en examen ($5 \times 21 \times 8 \times 2 = 1\ 680$ ensayos).

La tabla I consigna la composición de cada formulación; mientras que la tabla II informa de algunas de las principales características de la resina acrílica utilizada en ambas formulaciones.

Finalmente, la tabla III exhibe los resultados de los análisis químicos practicados sobre muestras compuestas de las zonas crupón y falda respectivamente, de los 4 cueros en estudio.

III. RESULTADOS Y COMENTARIOS

En la tabla IV se han tabulado los TP promedio correspondientes a la formulación 1, clasificados por bloque y por cuero, y en la tabla V aquellos obtenidos para la formulación impregnante 2 (4 % humectante).

Las varianzas dentro de cada bloque de una misma chapa de cuero difieren más de lo que puede admitirse por fluctuaciones de muestreo. En consecuencia no son estadísticamente homogéneas, como también se ha verificado en el CITEC con respecto a las propiedades determinadas con el Lastometer (9).

Las causas pueden atribuirse a la variación de la estructura del cuero en cada bloque y al error del método de medición.

En segundo lugar, para el conjunto de los 8 cueros y ambas formulaciones impregnantes se obtuvieron los promedios generales de TP que se indican a continuación con sus límites de confianza ajustados para una probabilidad del

-formulación 1 (0% humectante) = $95,21 \pm 23,3$ segundos
-formulación 2 (4% humectante) = $20,10 \pm 5,0$ segundos

T A B L A III

ANÁLISIS QUÍMICO

	Cuero N° 1		Cuero N° 2		Cuero N° 3		Cuero N° 4	
	Crupón	Falda	Crupón	Falda	Crupón	Falda	Crupón	Falda
Materia extraíble con diclorometano (%) (1) ...	8,2	11,7	7,2	12,8	7,3	12,2	8,0	13,2
Oxido de cromo (Cr ₂ O ₃) (%) (1)	5,0	4,7	5,0	5,0	4,8	4,9	5,1	5,1
pH	3,9	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,9	3,8
Índice de diferencia de pH	0,7	0,7	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6	0,7
Humedad	15,7	14,3	15,3	13,6	17,3	15,8	17,2	15,4

NOTA (1): Datos referidos a muestra libre de humedad.

Los coeficientes de variación porcentual son en ambos casos del orden del 20 %.

Por otra parte, al comparar los valores promedio de TP de cada mitad del cuero frente a los de la otra, se aprecia la existencia de cierta simetría bilateral, por cuanto los mismos son muy similares (ver tablas IV y V).

Si ahora nos detenemos a examinar los TP promedio de cada bloque y cada cuero en particular, se detecta fácilmente que esos TP aumentan a medida que nos desplazamos desde el crupón (primer fila) hacia la falda (tercer fila).

Esta tendencia de aumentar el TP a medida que nos aproximamos a la zona de falda, que se verifica también a veces en la práctica industrial, estaría aparentemente contrapuesta con el conocimiento de que esta zona falda es más vacía y por ende más porosa y absorbente.

Sin embargo, el análisis químico efectuado sobre estas zonas (ver tabla III) mostró que existía una apreciable diferencia en cuanto al contenido de ambas en materias extraíbles en solvente orgánico (materia grasa).

En efecto, mientras las zonas faldas arrojaban en promedio un 12,5 % de materia grasa, las del crupón exhibían un tenor de 7,7 %. Esto es, el crupón sólo tiene un 61,6 % de la grasa verificada en la zona falda del cuero.

Ello podría explicar ese aumento de TP, dado que las restantes propiedades químicas examinadas no mostraron diferencias significativas entre ambas zonas.

El predominio de grasa en la falda con respecto al crupón también fue detectado por otros autores y en especial por Randall (10), en un extenso estudio sobre variabilidad de propiedades físicas y químicas de cueros curtidos al cromo.

Atentos ahora al otro objetivo del estudio, esto es, hallar una zona representativa del TP promedio del cuero, para entonces ejecutar en la misma las determinaciones rutinarias; los resultados obtenidos indican que, en general, los bloques números 11 al 17 (fila 2) son a este respecto los más representativos del promedio general del cuero.

T A B L A IV

TIEMPOS DE PENETRACION PROMEDIO (SEGUNDOS) PARA LA FURBULACION 1, EN LOS DIFERENTES BLOQUES ENRIJADOS

CHAPA	1	2	3	4	5	6	7	11	12	13	14	15	16	17	21	22	23	24	25	26	27	Prom.
IA	77,90	81,52	54,42	55,42	43,12	50,52	51,46	97,78	84,40	64,74	66,06	71,68	61,22	84,80	116,44	104,02	94,40	97,22	84,98	80,72	115,38	77,89
IB	86,14	102,92	67,22	53,18	22,90	65,54	62,44	75,32	73,20	52,46	44,82	52,68	59,54	78,94	98,86	100,10	71,96	106,02	86,54	80,30	110,04	75,30
IIA	108,06	96,40	109,46	99,26	84,56	76,72	78,96	134,46	122,06	106,34	113,56	103,22	94,46	103,16	138,34	147,02	141,46	151,50	156,78	120,52	159,60	114,56
IIB	102,56	95,50	87,78	77,38	69,52	75,42	87,18	111,08	121,18	102,20	98,16	100,46	108,44	103,22	131,42	137,68	128,34	106,62	101,38	124,30	132,10	104,97
IIIA	83,20	85,54	84,06	88,94	78,58	76,74	74,78	91,04	93,08	90,16	94,48	86,80	84,44	93,00	109,38	107,20	108,36	111,40	107,02	117,40	125,94	94,84
IIIB	75,42	79,00	73,40	85,22	84,72	67,98	73,48	88,22	89,86	93,04	92,42	82,22	76,84	91,66	105,90	98,80	97,88	107,14	97,36	103,14	114,68	89,45
IVA	94,42	86,76	86,86	93,76	79,96	70,90	70,06	99,84	105,32	98,34	93,84	93,72	94,76	88,30	113,78	111,76	103,86	115,38	116,66	115,76	127,84	97,92
IYB	103,42	99,02	91,06	94,04	89,34	83,82	81,44	106,78	97,04	101,36	102,30	100,90	99,90	96,00	119,68	136,80	114,72	128,16	130,58	123,30	148,18	106,75
PROM.	91,39	90,83	81,78	79,40	73,09	70,96	72,48	100,59	98,27	88,62	88,46	86,46	84,93	92,66	116,72	117,92	107,87	115,43	107,64	108,18	123,72	93,21

T A B L A V

TIEMPOS DE PENETRACION PROMEDIO (SEGUNDOS) PARA LA FURBULACION 2, EN LOS DIFERENTES BLOQUES ENRIJADOS

CHAPA	1	2	3	4	5	6	7	11	12	13	14	15	16	17	21	22	23	24	25	26	27	Prom.
IA	17,92	16,86	15,60	13,16	12,42	10,40	10,06	18,96	19,26	18,08	18,72	16,24	15,76	18,86	20,38	23,06	21,02	22,14	19,66	19,46	23,02	17,76
IB	18,86	19,20	16,08	14,82	14,16	12,86	11,40	19,70	20,02	18,26	16,34	14,80	16,28	17,70	22,40	23,08	20,84	21,80	21,10	23,20	27,30	18,78
IIA	19,28	18,80	19,12	18,02	18,00	17,60	16,48	22,62	23,22	21,76	21,60	20,62	23,46	26,22	23,40	23,88	24,86	24,10	25,40	26,24	30,82	22,25
IIB	17,00	16,72	16,86	14,94	11,96	12,82	13,08	19,08	18,82	17,80	17,14	15,26	19,14	18,90	21,96	21,46	21,86	19,04	19,28	21,36	24,80	18,04
IIIA	19,28	16,36	15,28	14,48	16,00	13,00	10,60	18,38	18,08	17,12	18,22	18,04	17,90	19,30	21,28	27,60	22,66	27,38	24,86	24,32	31,22	19,60
IIIB	20,40	17,56	15,66	14,48	14,00	12,48	11,78	20,40	18,32	18,00	17,70	15,62	16,56	14,90	27,02	22,98	22,10	29,44	23,30	26,44	29,74	19,56
IYA	20,12	19,80	17,48	16,96	16,24	15,76	13,82	23,66	23,72	22,72	21,20	18,30	18,92	20,26	26,92	28,12	26,26	30,34	24,68	23,72	33,68	22,13
IYB	19,46	18,48	15,88	14,10	16,38	16,36	13,86	24,58	24,98	25,74	23,02	20,54	20,62	23,04	23,08	28,24	23,02	35,04	27,24	27,86	34,92	22,88
PROM.	19,04	17,97	16,19	15,12	14,90	13,91	12,89	20,89	20,83	19,94	19,56	17,43	18,58	19,22	23,32	23,33	23,00	26,16	23,44	24,35	29,44	20,10

T A B L A VI

VALORES PROMEDIO DE TP Y DE LOS PARAMETROS DE VARIACION
ENTRE LOS BLOQUES 11 DE CADA CUERO

Parámetros	Formulación	
	1	2
Promedio (\bar{X} , segundos).....	100,6	20,9
Desviación Típica (S)	17,6	2,4
Coefficiente de variación porcentual (Cv, %)	17,5	11,4
Límites de error ($\pm t \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$, 95 %) ...	$\pm 14,7$	$\pm 2,0$

De ellos se eligió el bloque 11 puesto que, siendo uno de los más representativos, está ubicado en una zona menos valiosa del cuero (pescuezo) y sobre todo más fácil de ubicar.

El análisis de la variación de TP entre cueros, examinados en el bloque 11, señala que para una probabilidad del 95 % se obtienen los parámetros consignados en la tabla VI.

Finalmente, aplicando una fórmula general deducida de la teoría de las muestras y fijando en 4 cueros la cantidad a extraer de una partida para ensayar el TP del impregnante en los citados bloques 11, se calculó el límite de confianza con respecto al valor promedio TP obtenido, para una probabilidad del 95 %. Valor éste que fue de ± 3 segundos, esto es, una magnitud aceptable de error.

Elegimos 4 cueros per ser un tamaño de muestra razonable desde el punto de vista técnico y económico.

IV. COMENTARIO FINAL

En trabajos previos ya hemos explicitado como elegir entre varias, una formulación impregnante que tenga elevada probabilidad de éxito, en base al tiempo de penetración de las mismas en el cuero (1 al 5).

Los resultados del presente estudio nos permiten ahora sugerir un método de control de los tiempos de penetración de aquella formulación impregnante seleccionada, para evitar sorpresas desagradables durante la práctica industrial. Dichas sorpresas pueden derivarse de fluctuaciones en las partidas de cueros por modificaciones introducidas en su elaboración, como así también, por aquellas propias o inherentes a variaciones en las características fundamentales de las emulsiones de polímeros acrílicos y aditivos.

Dicho método de control consiste en extraer al azar 4 chapas de cuero de la partida a impregnar y en cada una de éstas, efectuar 5 determinaciones del TP de la formulación elegida en la zona correspondiente al bloque 11 (pescuezo).

El TP promedio así obtenido representará, con un error de ± 3 segundos y una probabilidad del 95 %, al TP promedio de la partida en examen.

Estas conclusiones son válidas para el tipo de cuero utilizado en este estudio, y sería por lo tanto aconsejable, que aquellos interesados sobre el particular, tengan en cuenta esta circunstancia.

V. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los Dres. Humberto Giovambattista y Jorge Dreón la colaboración brindada en el análisis estadístico de los resultados, y al Profesor Oscar J.

Scheffel, becario de la OEA, por su colaboración en la ejecución de ensayos.

VI. BIBLIOGRAFIA

1. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A. - J. Soc. Leather Trades' Chem. 56, 271, 1972.
2. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A. - J. Soc. Leather Trades' Chem. 56, 299, 1972.
3. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A. - Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técn. Ind. Cuero, 13, 33, 1972.
4. Sofía A., Vera V. D., Matamala L. y Vergara J. A. - Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técn. Ind. Cuero, 14, 89, 1973.
5. Sofía A., Vera V. D., Scheffel O. y Vergara J. A. - Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técn. Ind. Cuero, 14, 106, 1973.
6. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A. - LEMIT Anales, 1-1973, Serie II, nº 227, 83-98.
7. Sofía A., Vera V. D. y Vergara J. A. - LEMIT Anales, 1-1973, Serie II, nº 229, 111-124.
8. Kanagy J. R., Mann C. W. y Mandel J. - J. Soc. Leather Trades' Chem. 36, 231, 1952.
9. Giovambattista H., Dreón J. R. y Ciacciarelli J. A. - LEMIT Anales, 1-1973, Serie II, nº 234, 195-231.
10. Randall E. B., Carter T. J., Kilduff T. J., Mann C. W. y Kanagy J. R. - J. Am. Leather Chem. Assoc., 47, 404, 1952.

**PROCESO DE CURTICION VEGETAL SIN EFLUENTES
APLICACION DE UN DEPILADO ENZIMATICO ***

Dr. Alberto R. Angelinetti

Ing. Qco. Carlos S. Cantera

Dr. Alberto Sofía **

Lic. Francisco Arroyo ***

- * Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC), promovido por LEMIT e INTI (La Plata, Argentina). Trabajo presentado al IV Congreso Latinoamericano de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, Santiago de Chile, noviembre de 1974.
- ** Director del CITEC y miembro de la Carrera del Investigador del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).
- *** Escuela de Química de la Universidad de San José de Costa Rica.

I. INTRODUCCION

Cuando una industria genera un efluente líquido se habla habitualmente de tres posibilidades para desechar dicho elemento residual:

- a) volcarlo, sin tratar, en el medio "apropiado" más cercano, esto es, un arroyo, un río, un lago o el mar.
- b) depositarlo y tratarlo en un parque de aprovechamiento de desechos ambientales delimitado, donde unos ecosistemas seminaturales de ingeniería (por ejemplo estanques de oxidación) realizan la mayor parte del trabajo de descomposición.
- c) tratarlo en sistemas artificiales químico-mecánicos de regeneración.

La primera opción se basa en la idea de que "la solución de la contaminación está en la dilución": ha sido y sigue siendo la práctica principal de eliminación de desechos empleada en casi todo el mundo. Diríamos que en Latinoamérica es la única opción imperante. Industrias y ciudades han propendido a concentrarse a lo largo de las corrientes de agua que proporcionan "cloacas gratuitas". Por supuesto esta solución ya no puede seguir practicándose por más tiempo y ha de descartarse lo más rápidamente posible, cualquiera sea su costo.

La segunda opción proporciona el método más económico de evitar la contaminación ambiental general, por el volumen relativamente diluido pero grande de desechos que actualmente reducen la calidad del espacio vital del hombre y ponen su salud en peligro.

Para ejercer esta opción lógica de dejar que la naturaleza efectúe una gran cantidad de trabajo, las industrias deberían "confinarse o situarse" en medio de áreas lo bastante grandes para el tratamiento de los desechos degradables y el depósito de los desechos no degradables. Bajo todo punto de vista debe evitarse dicha radicación en las márgenes de ríos o en medio de áreas pobladas.

Cuando la industria privada y las municipalidades no han proyectado por anticipado, o no han podido hacerlo (a causa de una legislación inapropiada), el industrial se verá obligado cada vez más a orientarse hacia la tercera opción más costosa y técnicamente difícil, del tratamiento artificial. En su defecto podrá intentar una cuarta opción, cual es la de tratar de reemplazar total o parcialmente sus procesamientos por otros que produzcan un efluente de menor grado de contaminación.

La industria elaboradora de cuero para suela genera dos tipos de efluentes bien definidos.

a) Aguas residuales de la "ribera": en especial de los procesos de remojo y pelambre caracterizados por altos contenidos de sustancias orgánicas solubles (D.B.O. muy elevada), sólidos suspendidos, sulfuros, nitrógeno, tensioactivos, etc.

b) Licores residuales de los procesos de curtido y re-curtido: caracterizados por elevados tenores de polifenoles no degradables, que otorgan un mal gusto al agua, persistente aun después de ser potabilizada por los sistemas comunes, y oscurecen los cursos de agua.

Dado el interés del CITEC por contribuir a atenuar los problemas de contaminación de la industria curtidora local, y el que ha puesto de manifiesto la industria que elabora cuero para suela y otras conexas (1), se realizó el presente trabajo atendiendo a utilizar "la cuarta opción", esto es, la de generar un efluente de bajo tenor contaminante mediante la aplicación de modernos procesos de pelambre (sin destrucción del pelo) y una nueva técnica de curtición aplicada al extracto de quebracho (con máximo aprovechamiento del curtiente) que emplea un precurtido con fosfatos poliméricos.

II. FUNDAMENTOS DE LA TECNOLOGIA APLICADA

Depilado

Según hemos manifestado en otras oportunidades (2) el.

depilado con enzimas es uno de los que ofrecen mejores posibilidades de solución a los problemas de contaminación de las curtiembres en general.

Para que un depilado de pieles vacunas con enzimas sea aplicable, deben cumplirse las siguientes premisas:

- a) tanto los pelos largos como los finos (nuevos, más cortos) deben ser totalmente eliminados;
- b) el proceso debe ser económico (costo de la enzima no muy elevado y corto tiempo de procesamiento); y
- c) el proceso de pelambre con enzimas debe reemplazar totalmente al de sulfuros, para simplificar las operaciones de ribera (mejor manipuleo de las pieles por los operarios) y para disminuir sensiblemente la contaminación del vuelco.

Asimismo, las operaciones que siguen deberán ser ajustadas para preparar un cuero para suela de buena calidad.

Esto último, principalmente, es lo que se ha buscado en este trabajo, a saber, adaptar esta novísima técnica de depilado con enzimas en medio alcalino a otra técnica de curtición que incluye el empleo de extracto de quebracho como novedad, ya que anteriormente se ha trabajado en un método de curtido similar pero empleando extracto de mimosa (4). Koopman ha trabajado (3) en depilado con enzimas de cuero para suela pero en procesos de larga duración y aplicados a sistemas clásicos de curtido.

Desencalado y precurtido

Los ácidos polimetáfosfóricos inhiben la toma de taninos en la etapa inicial de curtido al bloquear los grupos básicos del colágeno que son los que formarían el núcleo principal para la primera fijación de taninos vegetales (5).

Los polifosfatos tienen acción curtiente y también el poder de formar complejos, efecto este último que evita los daños del hierro y la cal en el curtido vegetal.

Los fosfatos poliméricos se aplicaron en medio ácido dado que la cantidad de hexametáfosfato de sodio absorbido por la piel se incrementa a mayor acidez (hasta un valor má-

ximo de pH 2,4) (6, 7 y 8).

Este precurtido posibilita el pasaje directo a soluciones altamente concentradas de tanino.

Curtido

En esta fase del proceso se destaca el reciclaje de las aguas de lavado de la suela para reducir a un mínimo la descarga de licores de quebracho concentrados, y lograr un mejor aprovechamiento del curtiente.

Asimismo, se ha buscado estabilizar los factores determinantes del curtido (entre otros la temperatura, que es el que se descuida más frecuentemente en estas latitudes), y además, mantener en suspensión mediante agitación los materiales tanantes y no tanantes durante el desarrollo de toda la experiencia.

Desarrollo del trabajo

Se realizaron dieciseis experiencias de curtición empleando en cada una de ellas 6 mitades de pieles vacunas de peso promedio 29 kg cada una.

En tres de dichas experiencias, tres mitades fueron depiladas por el sistema clásico sulfuro de sodio-hidróxido de calcio y las otras tres con enzimas en medio alcalino: tanto las pieles procedentes de uno u otro depilado en estudio entraron en procesos de precurtido y curtido al mismo tiempo.

El desarrollo del proceso en cada experiencia fue el siguiente:

1. Ribera (36 horas)

1.1 Remojo (12 horas, común a ambos tipos de depilado).

1.2 Depilado y apelmbrado

1.2.1 Con sulfuros: se empleó 2,4 % de sulfuro de sodio y 4 % de hidróxido de calcio; 300 % de agua; pH 12,4.

1.2.2 Con enzimas: se empleó una enzima proteolítica de origen bacteriano desarrollada por una firma foránea (9) y que opera en medio

alcalino: 1,5 g/litro baño; 3 % hidróxi-
do de calcio; 300 % agua; pH 12.

Ambos depilados fueron realizados en fulón e iniciados a una temperatura de 25°C, habiendo descendido dicha temperatura al cabo de 20 h a 20°C en dos de las corridas, y a 17°C en la restante.

2. Pileta de desencalado y precurtido

Solución de hexametáfosfato de sodio en medio ácido. Las pieles luego de 20 horas en esta pileta salían a pH 2,8.

Esta pileta se refuerza antes de la entrada de cada nueva partida de pieles con 2,4 % de hexametáfosfato de sodio y aproximadamente 1,2 % de ácido sulfúrico.

3. Pileta intermedia ("color") mantenida en base a las aguas de lavado de la suela curtida (20-22 h).

4. Pileta de curtido con extracto de quebracho soluble atomizado en la que se mantuvo constante la densidad a 13 Bé., la temperatura a 31°C y el pH a 4,0. Agitada permanentemente (10 días), esta pileta fue reforzada con extracto de quebracho soluble durante el transcurso de cada corrida.

La relación volumen licor/piel empleada fue de: 5,5/1.

5. Lavado con agua acidulada a pH 4 (en fulón).

6. Blanqueo, "carga", nutrición, estirado, secado y cilindrado tradicionales.

III. DETERMINACIONES REALIZADAS

Sobre los cueros para suela obtenidos se ejecutaron las siguientes evaluaciones:

A. Ensayos Fisicomecánicos

1. Resistencia a la tracción.

2. Resistencia a la abrasión (índice de espesor).
3. Índice de cuarteadura
4. Equipo Bally Permeometer
 - 4.a Tiempo de penetración
 - 4.b Absorción de agua
 - 4.b.1 Al tiempo de penetración
 - 4.b.2 A la hora
 - 4.b.3 A las 2 horas
 - 4.b.4 A las 3 horas
5. Absorción de agua (Kubelka)
 - 5.a A la hora
 - 5.b A las 24 horas
6. Densidad aparente

B. Análisis químico

1. Grado de curtido
2. Valor de pH

Además fueron determinados los espesores promedio, y calculados los rendimientos en peso: seco/tripa, % y seco/salado, % .

Por otra parte, durante el proceso fueron realizados controles en las piletas de "color" y curtido, y en las experiencias comparativas de los pelambres sulfuro vs. enzimas fue determinada la D.B.0.5 de las aguas residuales de pelambre mediante un equipo Passavant (figuras 1a y 1b).

IV. RESULTADOS OBTENIDOS

1. Observaciones sobre depilados

El examen microscópico de las pieles, puso en evidencia que el depilado enzimático eliminó el pelo totalmente, incluyendo la raíz y dejando un folículo limpio (figura 2).

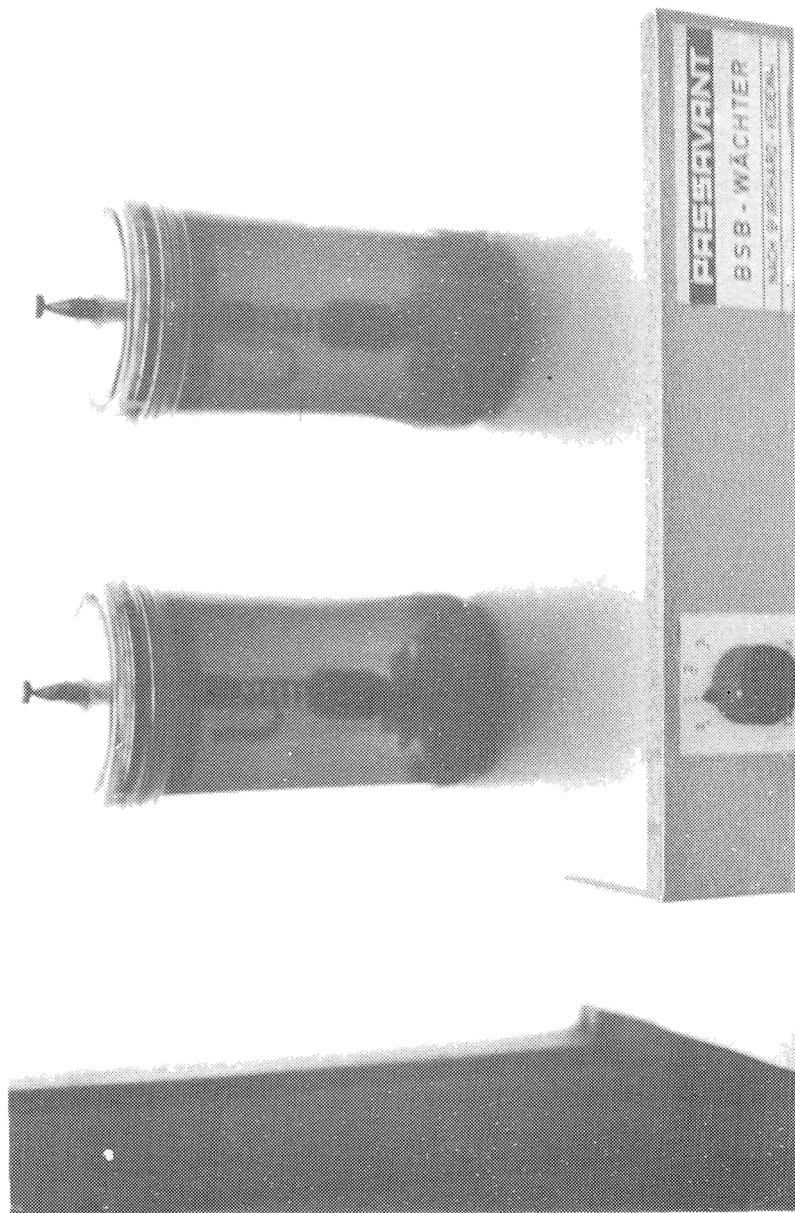


Fig. 1a.- Vista parcial del equipo Passavant para determinar DBO₅

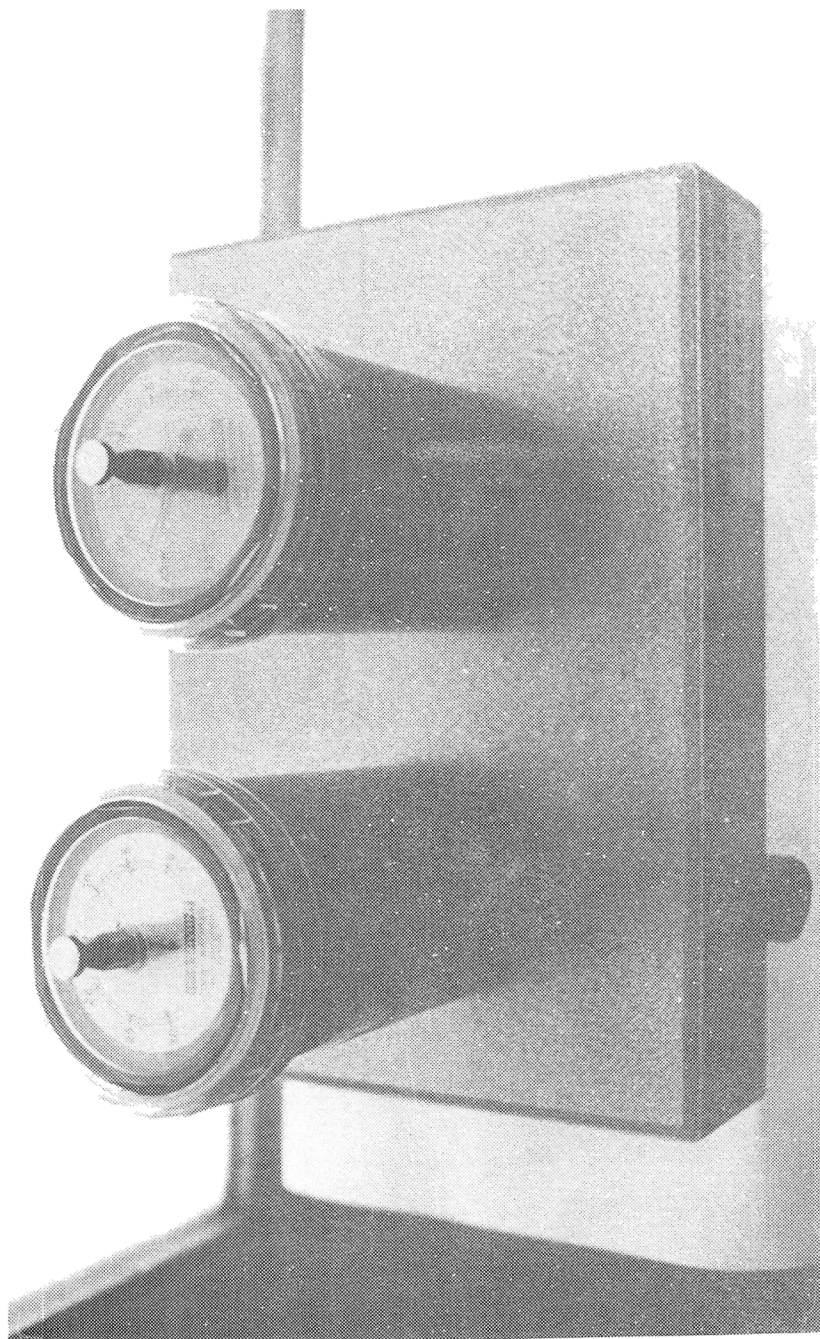


Fig. 1b.- Vista parcial del equipo Passavant para determinar DB0₅

Por el contrario, en el depilado con sulfuro de sodio se observó que el pelo había sido cortado en la superficie de la piel permaneciendo restos del mismo en el folículo piloso. (figura 3).

En las dos experiencias en que la temperatura finalizó a 20°C (depilado enzimático) se observó una total eliminación tanto de los pelos largos como de los pelos nuevos más cortos. No así en la experiencia que concluyó a 17°C, donde las pieles mantuvieron cantidades considerables de pelos finos.

Esto señala la necesidad de resolver para este tipo de depilado, la termoregulación del baño cuando se efectúa en fulón.

Por otra parte, debe señalarse que en el depilado con enzimas, el pelo no fue atacado y pudo recuperarse totalmente.

2. Evolución pileta descalcado y precurtido

Se controló el contenido de cenizas totales durante toda la experiencia.

	<u>Inicial</u>	<u>Final</u>
Cenizas totales, %	2,8	4,2 (luego de 16 corridas)

3. Evolución de la pileta "color"

La composición analítica de esta pileta intermedia al promediar el trabajo (experiencia nº 8) fue la que se indica en la tabla I.

El volumen de "efluente volcado" de la pileta "color" (composición promedio detallada en tabla I) al cabo de 16 corridas, fue de 450 litros.

Asimismo, el volumen de licor de las aguas de lavado, recuperado al cabo de las 16 corridas, y con el cual se fue "reforzando" la pileta "color" fue de 580 litros. El pH promedio de este licor fue de 3,9 y su densidad promedio de 4,0°Bé.

T A B L A I

Taninos, %	0,9
No taninos, %	2,4
Insolubles, %	0,1
Relación taninos/no taninos	0,4
Pureza, %	25,7
Cenizas, %	1,6
pH solución analítica	3,1
pH licor original	3,0
Densidad licor original (°Bé)	2,7
Color: rojo	5,6
amarillo	14,2

T A B L A II

	Inicial	Final (luego de 16 exp.)
Relación taninos/no taninos ..	3,8	2,2
Pureza, %	79	70
Insolubles, %	0	0
Cenizas, %	2	3,4
Còlor (5g T/l)		
Rojo	3,8	4,3
Amarillo	8,0	11,0

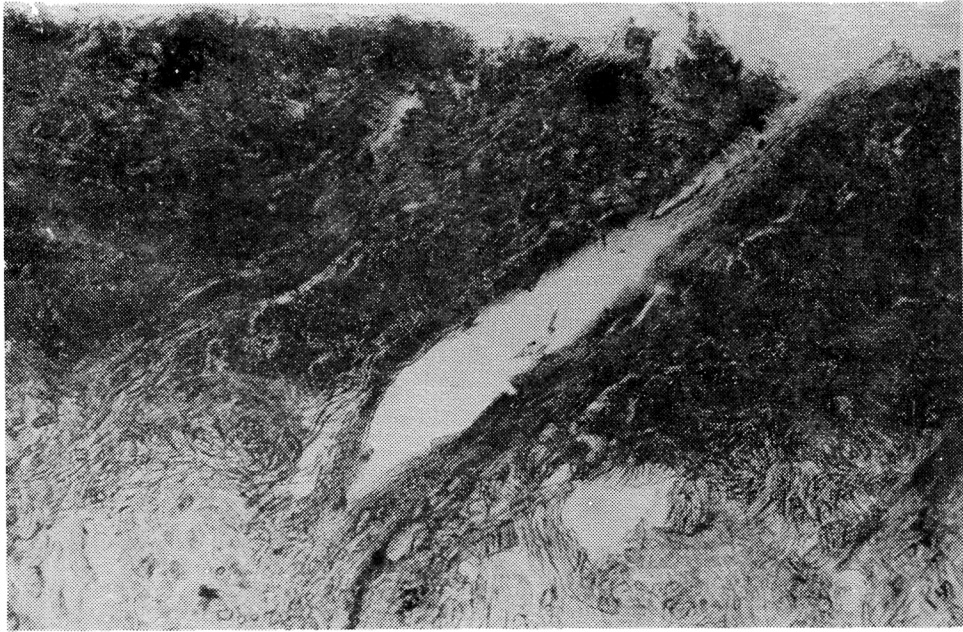


Fig. 2.- Depilado con enzimas

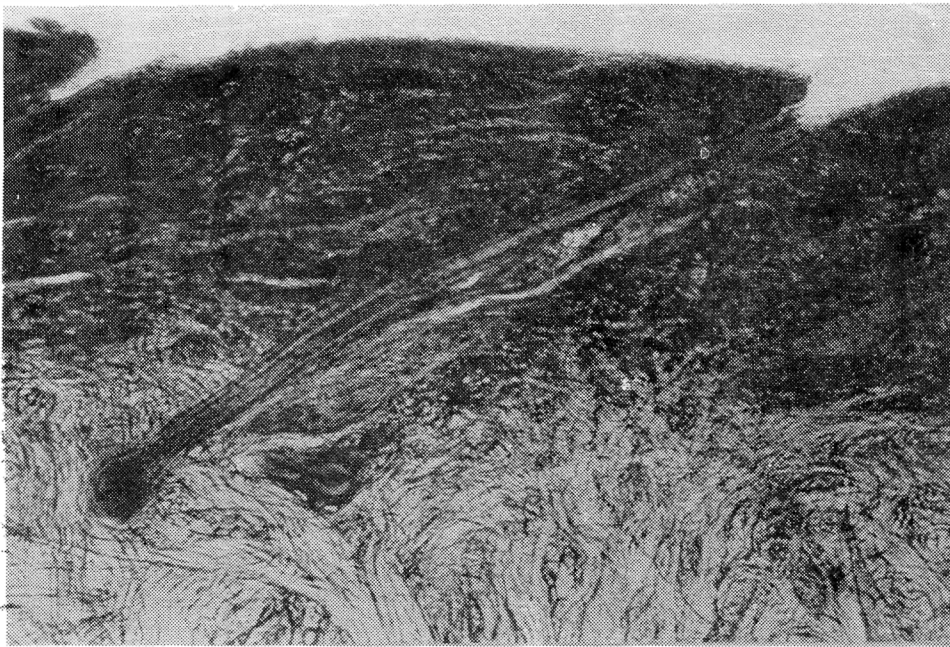


Fig. 3.- Depilado con sulfuro

T A B L A . III

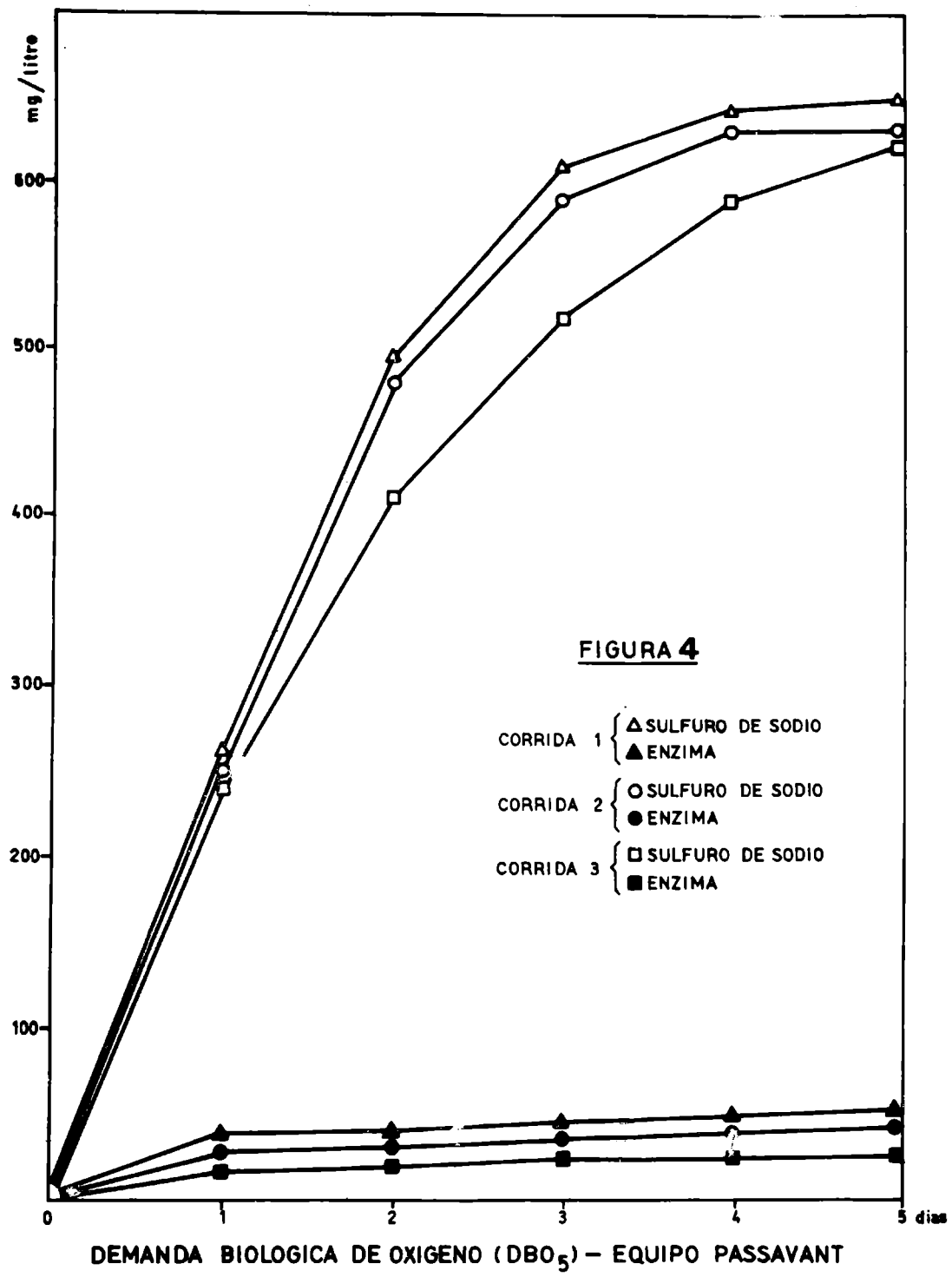
Propiedad	Cuero para suela	
	Depilado sulfuro *	Depilado enzimático *
1. Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	350	345
2. Resistencia a la abrasión, índice de espesor (rev/mm)	3 900	4 300
3. Índice de la cuarteadura	28	38
4. Equipo Bally Permeometer		
4.a Tiempo de penetración (min)	65	68
4.b Absorción de agua		
Al tiempo de penetración (%)	16	14
A la hora (%)	15	13
A las dos horas (%)	18	15
A las tres horas (%)	21	18
5. Absorción de agua (Kubelka).		
5.a A la hora (%)	25	26
5.b A las 24 horas (%)	38	40
6. Densidad aparente	1,00	0,97
7. Grado de curtido	64	61
8. Materias hidrosolubles (a 18°C) (%)	14	16
9. pH	4,1	4,2
10. Espesor (mm)	5,6	5,5
11. Rendimiento en peso:		
11.a $\frac{\text{Seco}}{\text{Tripa}} \times 100$	70	68
11.b $\frac{\text{Seco}}{\text{Salado}} \times 100$	79	76

* Valores promedio

4. Evolución de la pileta de curtido

Los resultados se presentan en la tabla II.

Para toda la experiencia se requirió un total de 384 kg de extracto de quebracho, lo que equivale a un consumo de 8 kg/piel, o sea se logró un máximo aprovechamiento del cur-



tiente ofrecido.

Además, se adicionó ácido sulfúrico en todas las corridas para mantener el pH (70 g/corrida de promedio).

5. Cueros para suela de ambos depilados

En la tabla III se informan los resultados promedio obtenidos para ambos tipos de suelas.

Sin lugar a dudas, y de acuerdo a estos resultados, pueden considerarse despreciables las diferencias entre las propiedades de las suelas obtenidas por ambos tipos de depilados.

Por otra parte es importante señalar que las suelas depiladas con enzimas evidenciaron un color bastante más claro, arrugas menos visibles, y en general un mejor aspecto que aquellas depiladas con sulfuro.

6. Licores residuales del pelambre

Evidentemente, hay sensibles diferencias en lo que respecta a la contaminación generada por cada pelambre. En efecto, el depilado con enzimas obviamente no aportó sulfuros, y además, los valores de D.B.O.₅ (fig. 4) reflejan claramente la magnitud de la diferencia en materias solubles orgánicas degradables aportadas por cada sistema de depilado.

V. COMENTARIO FINAL

De acuerdo a los resultados expuestos en el presente trabajo, el sistema de curtido de cuero para suela con extracto de quebracho, empleando como precurtiente hexametafosfato de sodio y llevado a cabo totalmente en piletas, parece ser una interesante posibilidad para la solución de los problemas de contaminación del curtido; esto así, dado que se logra un gran aprovechamiento del curtiente.

Evidentemente, y para probar debidamente su eficiencia,

debiera continuarse experimentando para, de acuerdo a la evolución que evidenciase la piletá de curtido, evaluar la calidad de la suela al cabo de un mayor número de experiencias.

En lo que respecta al depilado enzimático aplicado a un sistema de curtido como el descrito nos lleva a conformar lo que podríamos definir como un proceso "sin efluentes".

La calidad de la suela obtenida por este proceso "combinado" es aceptable, y equivalente en sus propiedades a la que se ofrece en el mercado interno de nuestro país y aún en el mercado internacional.

Sólo cabría por resolver, en el caso del depilado con enzimas, los problemas derivados de eventuales caídas térmicas, ya que la enzima utilizada en estas experiencias opera adecuadamente entre 22 y 25°C.

Sería de gran importancia, y un verdadero desafío para la investigación en Latinoamérica intentar el desarrollo de enzimas que depilen en corto tiempo y en medio alcalino. A este respecto el CITEC ha iniciado contactos con profesionales del Centro de Investigación y Desarrollo de Fermentaciones Industriales de La Plata.

Como corolario, cabe señalar que hasta el presente, los mayores premios económicos y la más firme protección legal se han otorgado a los que producen, construyen, y a su vez contaminan y explotan recursos de la naturaleza. Esto, podría afirmarse, era perfectamente apropiado en las etapas precursoras de la civilización puesto que el hombre había de empezar en cierto modo por someter y modificar el medio con el objeto de vivir en él. Pero es obvio, ahora, que premios y protección al menos iguales han de concederse a la gente, las profesiones y las industrias que mantengan la calidad de la existencia humana. En efecto, la supervivencia en el futuro depende de que se encuentre o no un equilibrio entre el hombre y la naturaleza en un mundo de recursos limitados.

VI. BIBLIOGRAFIA

1. Informe Confidencial al I.D.E.Q., CITEC, diciembre 1973.
2. Angelinetti A., LEMIT-ANALES, 4 (93-100), 1974.
3. Koopman R. C., Technicuir, 2 (3-11), 1968.
4. Shuttleworth S. G., J.S.L.T.C., 3 (143-147), 1963.
5. Gustavson H. y Nestvold M., J.S.L.T.C., 36 (105-112), 1952.
6. Wilson J. A., Modern Practice in Leather Manufacture, p. 422, New York, 1941.
7. Schneider C. G., J.A.L.C.A., 42 (350), 1947.
8. Salo H. J.A.L.C.A., 45 (752), 1950.
9. Yates J. R., Memoria del 2º Congreso Latinoamericano de Químicos y Técnicos del Cuero, p. 45, Buenos Aires, 1970.

**LATINOAMERICA ANTE EL DESAFIO DE LA
INVESTIGACION SOBRE CURTIDOS ***

Dr. Alberto Sofía **

Lic. Víctor D. Vera

SERIE II, Nº 290

- * CITEC, Centro de Investigación de Tecnología del Cuero, promovido por LEMIT e INTI (La Plata, Argentina). Trabajado presentado al IV Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Santiago, Chile, noviembre de 1974.
- ** Director del CITEC y Miembro de la Carrera del Investigador del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

I. INTRODUCCION

La finalidad de este trabajo es tratar un tema íntimamente ligado al futuro de la industria curtidora latinoamericana. Nos referimos a la investigación sobre curtidos.

Hay personas que afirman que el pasado es el adversario del futuro, olvidando que del mismo se pueden extraer enseñanzas.

Para nosotros, el presente es más sospechoso a este respecto, dado que está confinado por los problemas cotidianos, las exigencias momentáneas, los arrebatos pasajeros. Y es que atendiendo a esta circunstancia, que deseamos examinar el panorama actual de la relación investigación-curtidos, adelantar ciertas sugerencias y dar al tema una difusión que merece y que hasta ahora ha sido escasa.

II. DISTRIBUCION DE LA MATERIA PRIMA PIEL EN LA REGION Y ALGUNOS ASPECTOS ECONOMICOS

Latinoamérica exhibe desde hace pocos años el fenómeno de una industria curtidora en expansión, gracias a diversos factores socioeconómicos que han permitido su rápida evolución.

En efecto, a la inversa del curtidor europeo y de otras regiones desarrolladas, nuestra Región cuenta con abundante materia prima; menor costo de la mano de obra y una incipiente legislación sobre efluentes de curtiembre que todavía no le significa al industrial una gran erogación o "costo muerto" en concepto de su tratamiento.

Actualmente son pocos los países de la Región que continúan exportando grandes volúmenes de piel cruda, en tanto aumentan aquellos que exportan curtidos.

Sin embargo, esta etapa de industrialización no llega

T A B L A I

P A I S	Existencia ganado vacuno (millones de cabezas)	Pieles Vacunas dis- ponibles (millones de unidades por año)
1. Argentina	54,7	11,20
2. Bolivia	2,6	0,30
3. Brasil	101,0	10,60
4. Chile	3,0	0,50
5. Colombia	21,0	2,50
6. Costa Rica	1,5	0,25
7. Cuba	7,0	0,80
8. Ecuador	2,5	0,35
9. El Salvador	1,5	0,15
10. Guatemala	1,5	0,32
11. Haití	1,0	0,10
12. Honduras	1,6	0,24
13. Jamaica	0,3	0,05
14. México	25,1	3,50
15. Nicaragua	2,6	0,30
16. Panamá	1,9	0,18
17. Paraguay	5,8	0,80
18. Perú	4,1	0,71
19. Rep. Dominicana	1,1	0,12
20. Trinidad y Tobago	0,2	0,03
21. Uruguay	8,5	1,50
22. Venezuela	7,8	0,80
T O T A L	256,3	35,30

aún a cumplir su máximo ciclo, cual es la producción de artículos de cuero, a pesar de los lógicos beneficios que reportaría a la Región.

Veamos rápidamente algunos datos estadísticos de donde se puede deducir la importancia económica de alcanzar el citado grado máximo de industrialización de nuestra materia prima piel. Datos estadísticos que también nos servirán para ciertas consideraciones sobre la suma que debería invertirse en investigación y desarrollo sobre curtidos.

Latinoamérica está poblada por unos 250 millones de cabezas de ganado vacuno, 137 millones de ovinos y 44 millones de caprinos.

Estas existencias ganaderas generan alrededor de 36 millones de pieles vacunas, 27 millones de ovinas y 13 millones de pieles caprinas (tablas I y II).

Centraremos nuestra atención en el rubro piel vacuna. Si asumimos que la posible pérdida de pieles por defectos se ve compensada por aquellas que se importan de fuera de la Región (como México), tendríamos anualmente no menos de 36 millones de pieles vacunas para ser transformadas en cuero.

Como uso final del cuero, se destina a la producción de calzado 70 % del total, por lo que en nuestro caso y haciendo los cálculos correspondientes (tabla III) se podrían fabricar unos 440 millones de pares de calzado, por un valor superior a los 2600 millones de dólares.

Si ese 70 % de los cueros vacunos se vendiera al estado terminado, sólo se obtendrían unos 670 millones de dólares; y si quedaran al estado de piel cruda original la cifra por su venta sería de aproximadamente 270 millones de dólares.

Es fácil apreciar entonces, que si toda la piel vacuna se comercializara como cuero terminado, el valor bruto de la producción anual en ese rubro sería del orden de los 1000 millones de dólares.

A esta cifra todavía hay que sumar las posibles de obtener por los curtidos ovinos, caprinos, etc.

Como corolario de lo expresado, puede decirse que la Región en general, se autoabastece de la materia prima piel, lo

T A B L A II

Tipo de Ganado	Región		Total
	Latinoamérica	Resto de mundo	
1. VACUNO			
Cabezas (millones)	256,3	949,7	1 206
Pieles disponibles (millones unidades)	35,3	190,7	226
2. OVINO			
Cabezas (millones)	137,0	913,0	1 050
Pieles disponibles (millones unidades)	27,0	335,0	362
3. CAPRINO			
Cabezas (millones)	44,0	320,0	364
Pieles disponibles (millones unidades)	13,0	116,0	129

T A B L A III

-Pielés vacunas disponibles	35,30 millones unidades/año
-Cantidad destinada a cuero para calzado (70 % de los 35,3 millones)	24,7 millones de pieles/año
-Cantidad de calzado factible de producir con esas pieles curtidas (24,7 millones de cueros x 17,7 pares calzado c/cuero)	437,2 millones pares calzado/año
<u>Valor de cada rubro estimado en base a sólo el 70 % de las pieles vacunas disponibles en la Región.</u>	
-Como piel cruda	267 millones dólares
(24,7 millones pieles x 24 kg c/piel x U\$S 0,45 cada kg piel)	
-Como cuero terminado	667 millones dólares
(24,7 millones cueros x 3,60 m ² c/cuero x U\$S 7,5 cada m ²)	
-Como calzado	2 624 millones dólares
(437,2 millones pares x U\$S 6 c/par)	

que le permite inclusive, exportar excedentes como curtidos y manufacturas.

Además, es evidente que debe incentivarse la fabricación de manufacturas por el apreciable incremento de valor agregado y su resonancia económica y social.

Para lograr todo esto se debe encarar la organización de este gran sector industrial desde los campos de pastoreo hasta las fábricas de calzado, etc.

Por otra parte, la curtiduría de la Región, no escapa, como las de otras en desarrollo, a varios problemas que atentan contra su franco progreso.

A grandes rasgos, ellos son derivados de:

1. Productividad, costo, etc.
2. Mercados y capital.
3. Planificación y dirección.
4. Recursos humanos.
5. Tecnología

Una política nacional coherente, bien estructurada y que no olvide las crecientes expectativas de la población puede, junto a los sectores interesados, resolver gran parte de los problemas.

Las formas de lograr ello escapan al propósito de este trabajo, por lo que aquí nos ocuparemos solamente del punto referente a Tecnología.

III. COMO OBTIENE TECNOLOGIA LA CURTIDURIA LATINOAMERICANA

La curtiduría latinoamericana obtiene tecnología principalmente de cuatro fuentes diferentes:

1. Desarrollos efectuados por el curtidor en su empresa.
2. Compra o alquiler de tecnología foránea.
3. Desarrollos provenientes de compañías químicas.

4. Desarrollos logrados en institutos técnicos de la Región.

Veamos ahora cual es el panorama en cada uno de estos casos.

1. Desarrollos efectuados por el curtidor en su empresa.

Esto se da con poca frecuencia en la Región, puesto que en la misma predominan las empresas medianas y pequeñas, de recursos económicos y técnicos limitados. Por ello, no pueden por sí solas afrontar tal actividad. Algo similar ocurre en países desarrollados europeos y de otras regiones.

Sin embargo, hay unas pocas tenerías en Latinoamérica que por su magnitud practican una suerte de investigación y desarrollo de adecuado ritmo. Aclaremos que estamos excluyendo aquí los controles rutinarios de fabricación.

También existen curtiembres, con personal idóneo y pujante, el cual logra detectar a veces, por vía de una práctica diaria de prueba y error, la tecnología más conveniente a sus fines.

2. Compra o alquiler de tecnología extranjera.

No es este un caso frecuente en la Región. Esta apreciación, que por razones obvias puede poseer un cierto margen de error, se ha extrapolado del panorama que se verifica en varios países y principalmente en el nuestro.

En efecto, al examinar el Registro Nacional de Contratos de Licencias y Transferencia de Tecnología, solamente se observaron pagos por derechos al uso de patentes foráneas para el aprovechamiento industrial de desechos de curtiembre.

No olvidamos, que también se paga en la región los servicios de técnicos extranjeros para la rápida puesta a punto de nuevos procesos o mejora de los convencionales, siendo esta una forma de "alquiler de cerebros", pero esto no ocurre con mucha frecuencia. Existe otra forma indirecta de pago de regalías más cuantiosa y desapercibida que pasamos a exponer.

3. Desarrollos provenientes de compañías químicas.

Esta es una de las principales, y en ciertos casos, única vía por la cual gran parte de la curtiduría latinoamericana

ná obtiene tecnología. Sin embargo, ello no es privativo de la Región puesto que también ocurre en países desahollados.

Las compañías químicas extranjeras o locales venden tecnología a través de sus productos. Como bien expresa Gratacós (1), "Por este camino, el curtidor no paga directamente la investigación y desarrollo de nuevos productos y procesos, pero en realidad la financia a plazos, a saber, cada vez que compra un producto comercial, en cuyo precio se incluye, naturalmente, el importe de la investigación".

En relación a ello, es frecuente observar que cuando aparece un producto original al poco tiempo florecen en el mercado contratipos, en la mayoría de los cuales sus fabricantes sólo se limitaron a analizar el de la competencia u obtener la información necesaria.

Cuando el curtidor compra los mismos, como son casi siempre de similar precio, paga una investigación que ni siquiera se realizó.

Por otra parte, Sykes (2) señala que "como industria curtidora estamos muy dispuestos a aceptar productos comerciales de los que no conocemos formas de acción y que frecuentemente son ofrecidos sobre la base de "pruebe y vea". Ocurre entonces que los productos no pueden usarse a sus máximas posibilidades y el curtidor puede llegar a encontrarse en un callejón sin salida, cuando algo funciona mal. A su juicio, confiar más en la marca que en el producto químico básico, ha repercutido negativamente sobre la industria curtidora.

Shuttleworth (3), también se ha ocupado del tema y en una conferencia ante los curtidores norteamericanos destacaba que la gran eficiencia de las firmas suministradoras de productos químicos tiende a convencer al directivo de curtiembre en el sentido de que puede disminuir su gasto en investigación propia o colectiva, e incluso abandonar la iniciativa en cuanto a los materiales y procesos que emplea, olvidando, como puntualizara Hubber (4) "que las industrias químicas no son precisamente instituciones filantrópicas".

No está en nuestro ánimo enjuiciar una industria que en muchos aspectos ayudó positivamente a la supervivencia del cuero e incluso apoya por diversos medios la labor de insti-

tutos técnicos.

Muy por el contrario, se desea esclarecer como el curtidor paga indirecta y continuamente tecnología que muchas veces no puede dominar o conocer en su intimidad.

Ahora este problema adquiere mayor importancia puesto que el costo del producto químico ha aumentado en forma alarmante, incidiendo notoriamente sobre el costo final del cuero.

4. Desarrollos provenientes de institutos técnicos de la Región.

Mientras varios países avanzados iniciaron tareas de investigación sobre curtidos en los albores de este siglo, Latinoamérica recién acomete esta empresa desde hace poco años, con timidez y en casi todos los casos en entes estatales de dimensión económica y física reducida.

Por esta y otras razones largas de enumerar, el aporte por esta vía no es aún todo lo significativo que debería ser.

No obstante ello, este accionar en estado embrionario dará sustento a logros mayores para esta industria si se cumplen ciertos requisitos socio-económicos que se esbozan en otros capítulo

IV. NECESIDAD DE LA INVESTIGACION SOBRE CURTIDOS EN LATINOAMERICA

No trataremos aquí de discutir si la investigación sobre curtidos es necesaria para el proceso de desarrollo de esta industria y la Región, aspecto del cual estamos convencidos.

Deseamos sí, puntualizar algunas situaciones que habitualmente no se consideran en profundidad.

En primer término, la industria curtidora de cualquier país no tiene aún resueltos todos sus problemas técnicos a pesar de que es una de las formas de producción tan antigua

como la humanidad.

Sin embargo, el florecimiento de la curtiduría en la Región; las bondades intrínsecas del cuero y otros factores socio-económicos, parecen estimular una sensación de seguridad y por ende una pasividad que es a todas luces peligrosa.

Cierto es que las perspectivas del cuero son buenas, pero no se mantendrán las cosas así por sólo expresarlo.

Hay todavía batallas para librar. Por ejemplo, la que se sostiene con el sustituto del cuero no tiene fin aparente. Por más que festejemos la retirada del CORFAM (más aparente que real pues Polonia compró sus derechos), o especulemos con la nueva situación de los sintéticos ante el súbito aumento del precio del petróleo.

Es prudente recordar al respecto, que la tecnología trabaja tanto para el producto natural como para el sucedáneo.

Nos preguntamos también si la industria curtidora puede darse el lujo de ignorar que los nuevos procesos de fabricación de manufacturas de cuero demanda a este material exigencias cada día mayores; que altos porcentajes del colágeno adquirido para fabricar capellada no abandonan la curtiembre como cuero, etc.

La serie de preguntas es larga y la respuesta es siempre "investigación".

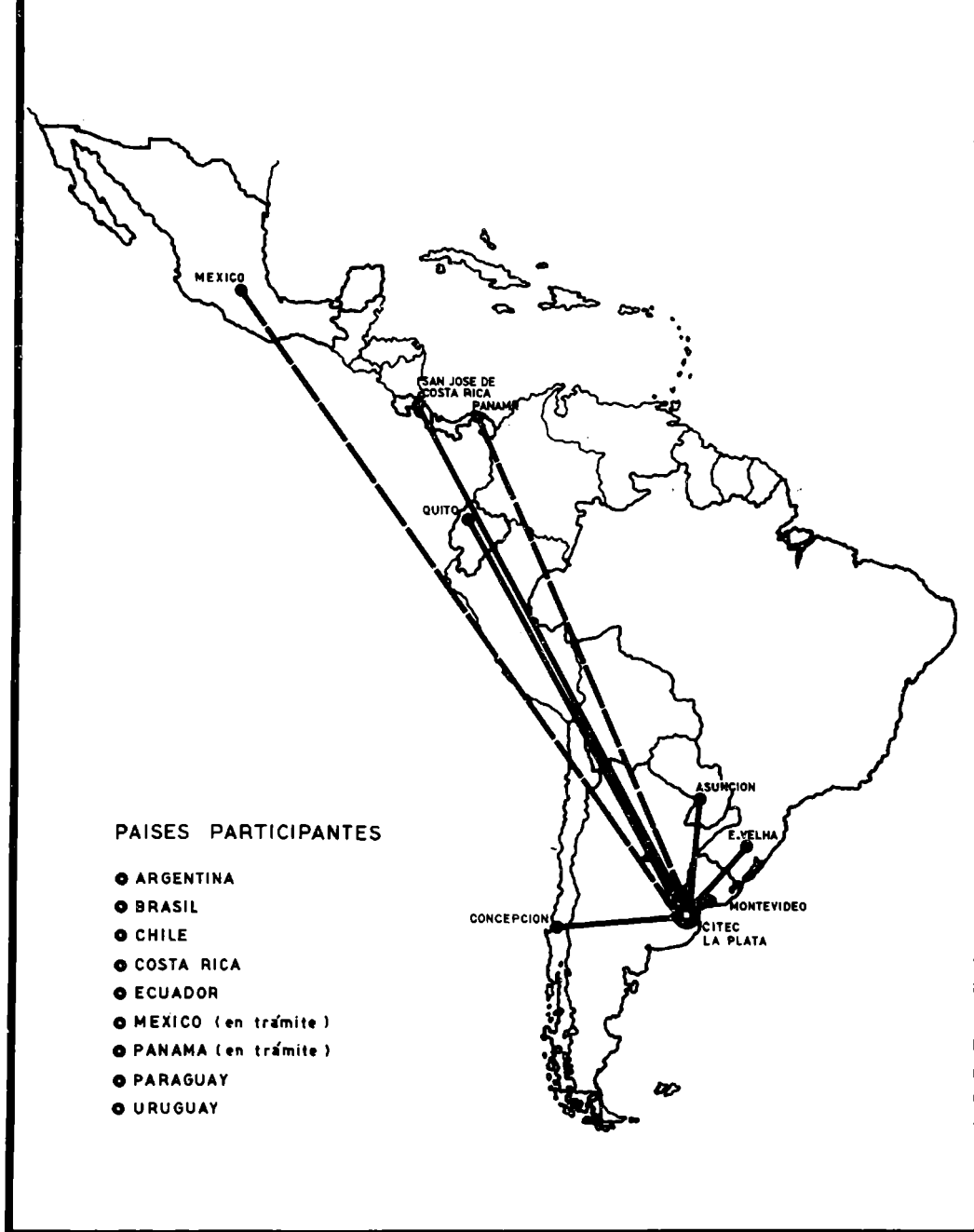
Investigación que también puede ser "defensiva". Por ejemplo, el ayudar al curtidor a encarar temas tan serios como el de efluentes de curtiembre, Gran tabú para muchos industriales; sujeto emocional para otros grupos de la sociedad, que por tal razón, más que por un planteo racional, lo introducen en la legislación con la filosofía de "debe ser hecho" en lugar de preguntarse si es justificable o necesario (5).

Cabrían aquí entonces realizar estudios no ya para mejorar el cuero, sino para dilucidar si esas demandas de la sociedad son justificables.

Resumiendo, tiene que existir un esfuerzo de investigación importante para evitar ir a remolque de otros países; obtener óptima rentabilidad de los recursos locales; elegir la tecnología más adecuada; desarrollar nuevos productos y procesos, etc.

PROYECTO MULTINACIONAL CURTICION – OEA

FIGURA 1



V. LA INVERSION EN INVESTIGACION SOBRE CURTIDOS

Aceptada la necesidad de la investigación sobre curtidos, surge inmediatamente la pregunta de cuánto dinero debería invertir Latinoamérica en este rubro.

No es sencilla la respuesta, pero hay algunos parámetros para orientarla.

En primer término, la industria curtidora forma parte de la industria química. Esto significa que, como esta última, debería realizar una inversión del orden del 3-4 % del valor bruto de sus ventas.

En segundo lugar, existe coincidencia entre los expertos en la materia, de que para el país más pobre del planeta, esta inversión en investigación y desarrollo no debería ser menor del 0,5 % de las citadas ventas, para considerarla efectiva.

Tendríamos pues un nivel medio de inversión (3-4 %) y otro de mínima (0,5 %).

Si adoptamos un cálculo muy conservador en cuanto al valor bruto de los curtidos de la Región, por ejemplo, tomando como base los 1.000 millones de dólares estimados previamente en concepto de la venta de curtidos vacunos solamente; Latinoamérica debería realizar una inversión media del orden de los 30-40 millones de dólares; y en el caso de suponer a la Región como la más pobre del mundo, esta cifra sería de unos 5 millones de dólares anuales.

¿Cuánto invierte actualmente en investigación sobre curtidos?. Una suma irrisoria; estimada en los 300.000 dólares y que incluye aportes de la OEA al Proyecto Multinacional Curtición coordinado por el CITEC. En otras palabras, un 0,03 % de ese valor de venta de curtidos vacunos.

Si incluyéramos los restantes rubros de curtidos y sus confecciones, este porcentaje sería aún más reducido.

En 1971, en oportunidad de una reunión celebrada en Ginebra a la cual asistimos invitados por la UNCTAD; el grupo

de expertos sugirió que el monto mínimo a dedicar anualmente a tareas de investigación sobre curtidos, era de 20 millones de dólares (6). O sea, el equivalente al 1 % del valor promedio de la producción mundial de pieles crudas en el período 1965-67 (sin contar China). Un cálculo sencillo indica que a Latinoamérica le correspondería invertir unos 4,5 millones de dólares anuales. Cifra ésta muy similar a la que estimáramos como nivel inferior, por otra vía.

De esta reunión en la UNCTAD se acordaba justamente la editorial correspondiente a la revista *Leather* del pasado mes de setiembre de 1974. Al preguntarse si "¿están siendo los esfuerzos existentes de investigación postrados por la falta de fondos? y si esto es así ¿qué piensa hacer la industria sobre el particular?. Preguntas que también formulamos a la curtiduría latinoamericana.

La investigación sobre curtidos no sólo se ve ensombrecida por la escasez de recursos sino también por la de personal idóneo. La situación al respecto se puede juzgar como grave.

Además, el poco personal existente percibe por lo general retribuciones, que fueron muy bien calificadas como "propinas" por un conocido tecnólogo extranjero (4). Esto no sólo determina una menor capacidad para resolver o encarar diversos problemas, sino que también desalienta al químico del cuero, induciéndolo a migrar a otros sectores, habitualmente, a la gran industria química.

VI. CONSIDERACIONES FINALES

Resumamos ahora la situación. Reconocemos que tenemos una materia prima piel abundante pero que no está distribuída uniformemente en la Región, una industria curtidora de diferente grado de desarrollo, una conformación socio-política con matices variados. Entonces se plantea la siguiente pregunta: ¿Cómo se puede implementar una investigación sobre curtidos, a todas luces necesaria?

La respuesta y el enfoque depende y es arbitrio exclusivo de cada país.

Pero no olvidemos que la Región sí se parece en las necesidades y expectativas de su población, que no pueden ser defraudadas.

Hasta el presente es el Estado quien casi con exclusividad está apoyando la tarea de investigación y desarrollo sobre curtidos con fondos que ya vimos insuficientes.

La industria curtidora, aún cuando reconozca la utilidad de la empresa, sostiene por lo general que es a este Estado a quien le compete la inversión, y agrega como argumento, que como industria ya abona impuestos varios que se extienden hasta la exportación de curtidos.

Si cruzamos la calle, el Estado nos responderá que con un erario casi siempre agotado y teniendo que absorber gastos que indirectamente apoyan a la industria, esta última debe afrontar parte de la inversión, puesto que son los principales y directos beneficiarios.

Parece entonces indispensable una franca discusión, en una misma mesa, de ambos sectores y otros interesados para resolver el problema; pero esto es más fácil decirlo que concretarlo.

Consecuentes con los objetivos que guiaron a los promotores estatales del CITEC, LEMIT e INTI al crearlo en 1962, es que en vista de esta situación preparamos en 1967 un Proyecto Multinacional sobre Tecnología de la Curtición (PMC), que en 1969 fue aprobado por la Organización de los Estados Americanos (OEA), para intentar una acción cooperativa con institutos de la Región en el campo de la formación de recursos humanos y de las investigaciones sobre la especialidad, fortaleciendo la estructura de los institutos ya existentes o creando los mismos en países que decidieran enrolarse en la empresa.

Como Centro Coordinador del PMC podemos hoy informar con satisfacción que son varios los países que participan en el mismo (figura 1) y en las acciones emprendidas.

Brasil: lo hace a través de su Escuela Técnica de Curti-

mento y del Instituto Brasileiro de Cuero, Calzado y Afines de Río Grande do Sul.

Chile: participa en base a la Escuela de Ingeniería de la Universidad de Concepción.

Costa Rica: primer país en enviarnos personal a adiestrarse en el CITEC, opera a través de la Escuela de Química de su Universidad de San José.

Paraguay: delegó esta responsabilidad en el Departamento de Piel y Cueros de su Instituto Nacional de Tecnología y Normalización (INTN), Asunción.

Uruguay: trabaja en el PMC con su Laboratorio de Análisis y Ensayos (LAE), Montevideo.

México, Ecuador y Panamá se enrolarán en breve a esta tarea, habiendo los dos primeros países enviado técnicos a perfeccionarse en el CITEC.

Las dificultades no han sido ni serán pocas en el camino a recorrer, pero si recordamos que hemos partido de casi cero el panorama es alentador. Ya hay hechos concretos; como el haber fortalecido el trabajo cooperativo y abierto un diálogo que no existía previamente entre esos institutos; la ejecución de casi medio centenar de estudios, en su mayoría en el CITEC, difundidos en reuniones técnicas y congresos, el dictado de cursos y seminarios en distintos niveles y países; el mejoramiento de la infraestructura física y humana, etc.

Los que participamos en este Proyecto adoptamos la filosofía de ese viejo proverbio chino que dice: "es mejor encender una vela que maldecir la oscuridad".

También nos ha permitido comprobar la validez del hecho de que aún los países de menores recursos deben desarrollar, al menos, su capacidad para evaluar la compra de tecnología y para la ejecución de análisis y ensayos rutinarios. Las formas son varias, desde una organización puramente estatal hasta otras de tipo cooperativo, siendo el enfoque, como dijimos antes, privativo del país en cuestión.

VI. BIBLIOGRAFIA

1. Gratacos, E. - *Economía Industrial*, nº 121, 77-86, enero 1974.
2. Sykes, R. L. - *J. Amer. Leather Chem. Assoc.*, 66, 447, 1971.
3. Shuttleworth, S. G. - *J. Amer. Leather Chem. Assoc.*, 68, 358, 1973.
4. Hubber, J. - Xº Congreso I.U.L.C.S., Lucerna 1967.
5. Sykes, R. L. - *J. Soc. Leather Tech. Chem.*, 58 (4), 79, 1974.
6. UNCTAD. - TD/B/C.1/SYN/63, 15 diciembre 1971.

VARIABILIDAD Y MUESTREO DE CUEROS *

Dr. Humberto Giovambattista

Lic. Jorge R. Dreon

Dr. Alberto Sofía **

SERIE II, nº 291

- * Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC), promovido por LEMIT e INTI (La Plata, Argentina). Trabajo presentado al IV Congreso Latinoamericano de Químicos y Técnicos del Cuero, Santiago, Chile, noviembre de 1974.
- ** Director del CITEC; miembro de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

La acentuada variabilidad que acusan las propiedades del cuero constituye uno de sus atributos más destacados. Podríamos decir que bajo ese aspecto, el cuero es único. Esta variabilidad es causa de muchos problemas de orden técnico y a menudo se la ha esgrimido como una de sus desventajas frente a los materiales que se ofrecen como sucedáneos del cuero en muchas de sus aplicaciones.

Nos ocuparemos aquí de esa variabilidad desde el punto de vista del muestreo del cuero, tanto en cuanto se refiere a la elección de la zona anatómica de la piel que mejor representa la calidad media del cuero, como a la fijación del tamaño de una muestra que ha de destinarse a la realización de ensayos con fines de aceptación o que ha de utilizarse como material de prueba en el curso de experimentos destinados a comparar procesos o efectos de tratamientos.

De la variación total que caracteriza una partida de cueros, pueden distinguirse varios componentes:

1. Variación dentro de los cueros, esto es, entre distintas regiones de un mismo cuero (falda, pescuezo y crupón) o si se desea a través de toda el área del cuero.

2. Variación entre las dos mitades de una misma piel dividida a lo largo de la línea del espinazo.

3. Variación dentro de una zona de área limitada, esto es, la variación que muestran los resultados de ensayos efectuados sobre ejemplares adyacentes.

4. Variación entre cueros nominalmente similares elaborados en una misma curtiembre, dentro de un mismo batch. Esta variación por lo general toma en cuenta una zona especificada del cuero o el valor promedio de toda el área del mismo.

1. VARIACION DENTRO DEL AREA TOTAL DEL CUERO

El conocimiento de esta variación es de suma utilidad para resolver el problema de la selección de una posición de

muestreo es decir una zona que mejor represente el valor promedio de las propiedades del cuero. Constituye una información que permite conocer, para una determinada propiedad, los distintos niveles que corresponden a cada región anatómica y construir diagramas que muestran ciertas tendencias, esto es, cuáles son por ejemplo, las zonas más resistentes y cuáles las más débiles. Esto sólo puede hacerse aplicando un criterio estadístico, esto es, promediando los datos correspondientes a una gran cantidad de cueros. Se han logrado así, diagramas que son bastante consistentes e independientes de factores tales como edad y sexo del animal y también del método de transformación aplicado (1).

Estos diagramas deben interpretarse con el mismo criterio que se han trazado ya que las curvas que corresponden a cueros individuales difieren considerablemente de las curvas promedio.

También en el CITEC se han obtenido los diagramas para las distintas propiedades medibles con Lastometer (2).

La variabilidad tiene su expresión numérica en el valor de la Desviación Típica, aunque en ocasiones conviene relacionar la Desviación Típica con el valor promedio de la propiedad, esto es, mediante el coeficiente de variación porcentual (Cv %):

$$Cv \% = \frac{\sigma}{\bar{x}} 100$$

Este coeficiente tiene la ventaja de facilitar comparaciones entre cueros de diferente valor promedio.

El valor del Cv % y de \bar{x} para una propiedad en particular, permite calcular los valores máximos y mínimos que puede alcanzar dicha propiedad dentro del cuero, aunque aquí también es necesario recalcar que, el valor de Cv %, para una misma propiedad cambia de un cuero a otro y para un mismo cuero, cambia de una propiedad a otra.

En efecto, en el CITEC evaluamos las propiedades medibles con el Lastometer (2) en toda el área de 11 cueros divididos en 21 parcelas. Hallamos que los Cv % oscilaban dentro de los valores que se muestran a continuación:

<u>Propiedad</u>	<u>Valores del Cv</u>	<u>%</u>
Carga de rotura de flor	16,9	31,1
Distensión de rotura de flor	6,6	18,2
Carga de rotura de cuero	8,1	19,9
Distensión de rotura del cuero	5,8	15,0
Carga específica de rotura del cuero	9,5	18,7

1.1 La elección de una zona de muestreo

1.1.1 Ensayos físicos

Una zona ideal de muestreo será aquella que:

- a) mejor represente el promedio del cuero para las propiedades que han de evaluarse,
- b) que al mismo tiempo los resultados sobre diferentes cueros nominalmente similares realizados en la misma zona, acusen la menor variación,
- c) que la zona sea fácil de ubicar,
- d) que en razón del carácter destructivo de los ensayos, esa zona, por su ubicación, ocasione la menor devaluación del cuero.

Tal zona ideal no existe. Por ello es necesario arbitrar una solución de compromiso, recurriendo para ello a la aplicación de un criterio estadístico.

Precisamente ese enfoque fue adoptado por el grupo de investigadores del National Bureau of Standards de los EE.UU. (3) y (4), en sus trabajos orientados, entre otros objetivos, a seleccionar una zona de muestreo que mejor represente al valor promedio del cuero, y a establecer un procedimiento de muestreo con fines de investigación y de control.

Ese trabajo se basa en los resultados de ensayos físicos y químicos ejecutados sobre 90 chapas de cueros para empeine que incluyen todas las variables generalmente asociados con este tipo de cuero:

- a) tipo de curtimiento (cromo y cromo recurtido vegetal al 20 %),
- b) sexo del animal,

c) hendidos o en su espesor original.

El criterio aplicado para la selección de la zona más representativa, es el valor del coeficiente de correlación entre el resultado de un ensayo realizado en una zona y el resultado promedio para todo el cuero.

Cada cuero se fraccionó en 21 parcelas, dispuestas en tres filas y siete columnas, fig. 1; de modo que para cada una de ellas, se dispuso 90 pares de valores para calcular el coeficiente de correlación (r).

Los valores de (r) se sometieron a un tratamiento estadístico (Técnica de Fisher) que permitió hacer un agrupamiento en clases escalonadas.

En una primera etapa hallaron que para un ensayo en particular, varias parcelas mantenían una elevada correlación y en consecuencia, eran las más adecuadas para ese ensayo.

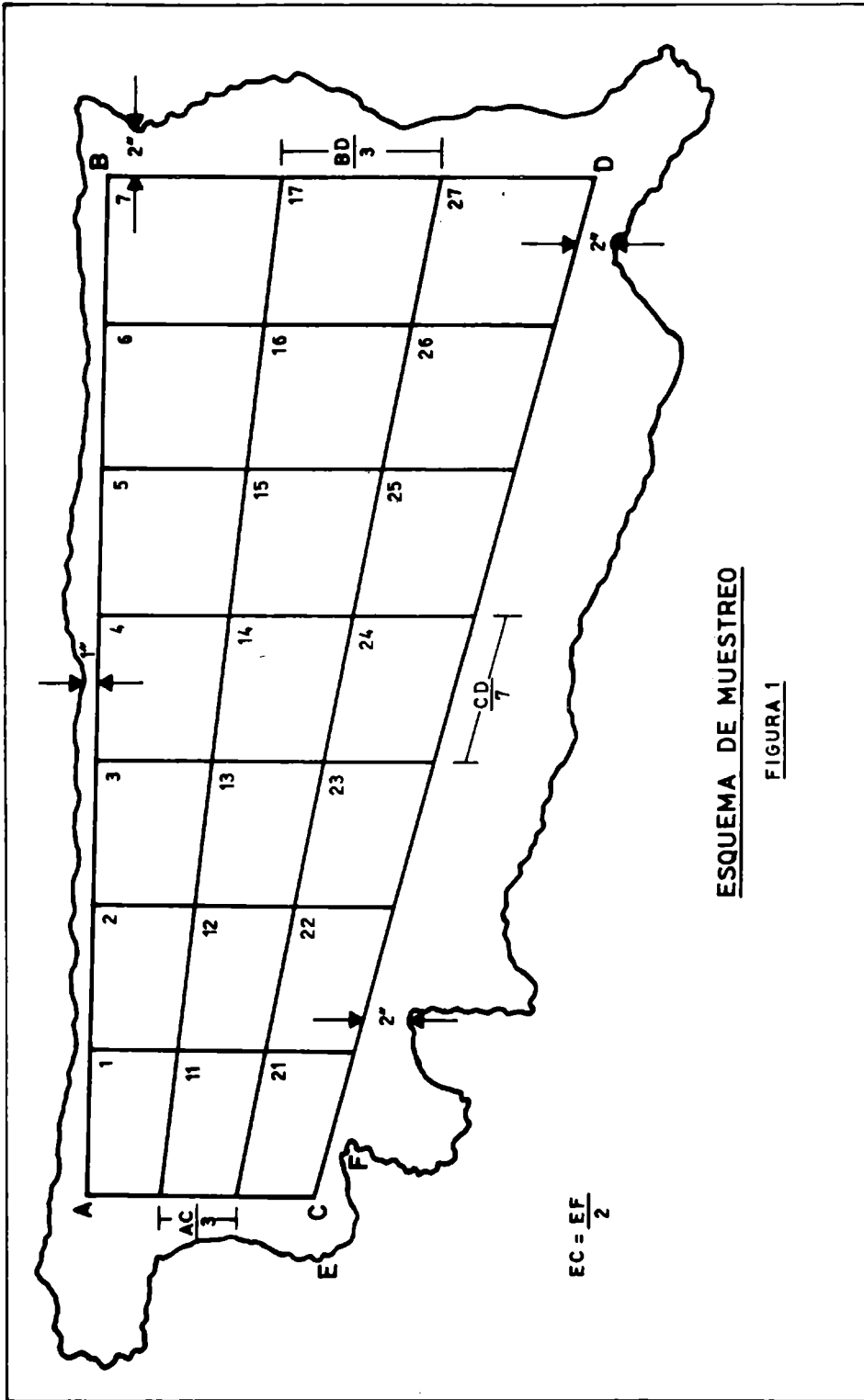
La segunda etapa tenía por objeto seleccionar la parcela más conveniente para realizar una serie de ensayos físicos (tracción, desgarramiento, desgarramiento en la costura, estallido).

Así llegaron a la conclusión que las parcelas número 7 y 12, ocupan las primeras posiciones en el ordenamiento. De estas dos optaron por la nº 7 atendiendo a razones de orden práctico, ya que puede ser ubicada con mayor exactitud por su proximidad al borde de la chapa, y en consecuencia, simplifica el procedimiento de corte.

La línea límite de esta parcela, ligeramente desplazada hacia la cabeza (7,5 cm), se corresponde con la de la zona adoptada por la American Leather Chemists' Association (ALCA) en su método de muestreo J-1 y también por las Especificaciones Federales del gobierno de los Estados Unidos y la American Society for Testing and Materials (ASTM).

1.1.2 Análisis químico

Los resultados de análisis químicos, para ciertos componentes, sustancia piel, óxido de cromo y materias grasas, no son tan variables como aquellos referidos a propiedades físicas (4).



ESQUEMA DE MUESTREO

FIGURA 1

En consecuencia, desde el punto de vista de la economía del cuero, es conveniente utilizar para los análisis químicos, la misma posición seleccionada para ensayos físicos.

1.1.3 Zona oficial de muestreo prescrita por la IULCS, método IUP/2.

La ubicación de la zona oficial de muestreo especificada en el método IUP/2 (5) está desplazada hacia la cabeza con respecto a la adoptada por el método ALCA J-1.

Según Mitton y Otterway (6), la representatividad de la zona elegida es sólo ligeramente inferior para pieles bovinas. Por otra parte, conviene usar la misma posición, tanto para pieles pequeñas (ovinas, caprinas) que para pieles bovinas. Además, los ejemplares para ensayos físicos, en el caso de pieles pequeñas constituyen una fracción mayor del área total de la piel. Con la posición elegida se evita, aun para pieles pequeñas, el área de la cadera y de otras áreas que tienen probablemente propiedades anómalas.

Por otra parte encontramos en la literatura varios trabajos experimentales realizados en USA, Holanda, Japón, Inglaterra y Argentina, que aportan una gran cantidad de resultados de ensayos realizados en toda el área del cuero.

Estos trabajos fueron analizados recientemente por Vos y Van Vlimmeren (1) quienes confeccionaron una serie de diagramas que muestran algunas tendencias bien definidas en cuanto a diferencias topográficas para algunas propiedades físicas del cuero. Asimismo, con respecto al grado de representatividad de la zona oficial IUP/2, se destacan las siguientes conclusiones:

El valor promedio de todas las posiciones incluidas en la zona IUP/2 es igual a 1,02 veces el valor promedio del cuero para los resultados de resistencia a la tracción en la dirección paralela al espinazo.

Para la resistencia al desgarre (ALCA Tongue Tearing Method), el promedio en la zona oficial es sólo 0,82 del promedio del cuero.

En ensayos utilizando el Mullen Tester, la carga a la cual se produce la rotura de flor es, en promedio, 0,89

del promedio del cuero.

De los datos obtenidos por Vos y Van Vlimmeren mediante el uso del Lastometer, resulta que el valor de la distensión en posición IUP/2 es igual al promedio, mientras que la carga de rotura de flor es igual a 0,94 del promedio.

En el CITEC (2), en un estudio de variabilidad para las propiedades medibles con el Lastometer, se encontraron los siguientes valores promedio para todo el cuero y para la zona oficial IUP/2:

	Promedio del cuero	Zona IUP/2	
Carga de rotura de flor, kg	33,3	31,6	0,95 x \bar{X}
Distensión de rotura de flor, mm .	8,70	8,88	1,02 x \bar{X}
Distensión de rotura del cuero, mm	12,10	12,65	1,04 x \bar{X}
Carga de rotura del cuero, kg	57,8	58,7	1,02 x \bar{X}
Carga específica de rotura del cuero, kg/mm	37,5	37,0	0,99 x \bar{X}

Para ensayos al desgarramiento IUP/8 encontramos que en la dirección perpendicular al espinazo la representatividad era excelente. En efecto, para un promedio general de todos los cueros ensayados, igual a 14,0 kg, el valor promedio de todas las parcelas ubicadas en la zona oficial IUP/2 era de 14,1 kg.

1.1.4 La búsqueda de una zona marginal de muestreo

En los últimos tiempos se ha puesto de manifiesto cierto interés en realizar un esfuerzo tendiente a identificar una zona de muestreo de menor área que la oficial y ubicada en zonas marginales del cuero.

Por su parte, la Comisión de Ensayos Físicos de la IULCS, en su informe correspondiente al bienio 1971-1972, (7) expresa: "La Comisión ha considerado que puede ser conveniente especificar otra posición de muestreo posible en la periferia de la piel, para evitar así la mutilación y pérdida del valor del cuero. No obstante no formuló recomendación al respecto.

Van Vlimmeren (8) estudió la posibilidad de usar una

muestra cuadrada o rectangular, más pequeña que la IUP/2 obtenida del área del crupón, tomando una zona muy próxima al borde posterior de la chapa, alrededor de la mitad de la distancia entre la raíz de la cola y la línea de la falda.

Realizó diversos ensayos, espesor, tracción, desgarramiento, rotura de grano y distensión con dinamómetro, lastometer, etc. sobre la zona oficial IUP/2 y sobre la zona propuesta, en 32 cueros capellada.

Encontró valores de coeficiente de correlación entre los resultados para ambas zonas, que eran altos para rotura de flor y para rotura del cuero, pero bajos, para desgarramiento y distensión.

Aunque la correlación era alta para ciertas propiedades físicas, no puede darse preferencia a una u otra zona debido a diferencias, por ejemplo, en el signo de la correlación.

Por su parte, Mitton y Otterway (6) realizaron un trabajo con esos mismos fines, examinando varias posiciones periféricas para ensayos físicos.

Concluyen que un área en el borde posterior, ubicada a 280 mm de la línea del espinazo, y entre 50 y 125 mm del borde posterior, resulta sólo ligeramente inferior a la mejor posición de muestreo dentro de la chapa y es enteramente conveniente para ensayos físicos de rutina (espesor, desgarramiento, distensión y carga de rotura de flor en lastometer, distensión a 5 kg.cm^{-2} y 10 kg.cm^{-2} en tensometer). La misma posición puede ser utilizada para ensayos químicos ya que los resultados en este caso, son menos dependientes de la ubicación.

2. VARIACION ENTRE LAS MITADES OPUESTAS DE UNA PIEL

El valor de la Desviación Típica correspondiente a esta

variación da una idea de lo que ha dado en llamarse "Grado de Simetría Bilateral".

Su conocimiento es muy importante desde el punto de vista del muestreo con fines de experimentación.

Hodus y Stubbing (9) hicieron un estudio sobre la variabilidad entre muestras constituidas por pares de parcelas de cuero ubicadas simétricamente a ambos lados del espinazo de una piel. Un conjunto de estos pares constituye un diseño de bloques al azar, estando cada bloque integrado por un par de parcelas de 10 x 15 cm topográficamente simétricas.

Este sistema de muestreo lo comparan con otros dos. En uno de ellos el bloque está constituido por dos parcelas adyacentes dispuestas transversalmente a la línea del espinazo. En el otro, las parcelas son paralelas al mismo.

En base al valor de la Resistencia a la Tracción (4 replicados) estiman el valor de la desviación típica dentro de cada bloque. Este valor lo utilizan para calcular el número mínimo de pares que se requiere para detectar una diferencia de efectos entre dos tratamientos de valor prefijado, o recíprocamente, el valor mínimo de la diferencia de efectos entre dos tratamientos que puede revelar un experimento de tamaño determinado.

Llegan así a la conclusión siguiente:

"Un diseño de bloques de pares simétricos es el más sensible de todos los diseños conocidos para evaluar el cuero en escala de laboratorio". Además para hacer una estimación válida de las cualidades del cuero, es más importante tomar muestras de muchas áreas de una misma piel, que tomar muestras de un área única de muchas pieles. De esta manera se pueden determinar los efectos de la variable en diferentes regiones, (Falda, Crupón, etc.) lo que consideran más importante, que limitar el conocimiento de un efecto a una sola área de la piel.

Beck y Rowlands (10) realizaron un estudio experimental, con ensayos de Tracción y Lastometer sobre mitades simétricas obtenidas de 22 pieles. Las 44 mitades fueron curtidas al cromo y luego sometidas a ensayos.

Para ello se toman muestras de cada una de las tres principales regiones de la piel y para cada ensayo se practican 4 replicados.

Para determinar el grado de simetría que existe entre las regiones de Crupón, Falda y Pescuezo, utilizaron la técnica de Análisis de Varianza.

Como resultado del trabajo arriban a la conclusión de que el grado de simetría bilateral varía con la región de la piel y con el ensayo físico empleado en la evaluación del cuero. No obstante, los resultados fueron lo suficientemente alentadores para sugerir el uso de dicha simetría como base para el diseño de un experimento en el que se quieran comparar dos o más tratamientos.

Finalmente formulan las siguientes recomendaciones de orden práctico:

1. Las pieles deben ser cortadas correctamente a lo largo de la línea del espinazo, en estado verde o curado, y las regiones opuestas de cada piel de las que se extraerán las muestras deben ser marcadas en este estado, pues, debido a las distorsiones que sufren las pieles durante el procesamiento se hace difícil lograrlo en una etapa posterior.

2. Para comparar 2 tratamientos debe usarse un mínimo de 6 pieles. Esto posibilita detectar diferencias del orden del 10 p. 100. El número de pieles deberá ser incrementado si se quieren detectar diferencias más pequeñas.

3. El muestreo debe ser realizado al menos en las 3 principales regiones de cada piel. La importancia de esto, está evidenciada por las varias interacciones que involucran el factor región.

4. El muestreo debe cubrir un área grande de cada región.

5. Gran cuidado debe ponerse en la ejecución de aquellas operaciones que determinan el espesor final de los cueros para asegurar que ambos grupos tratados tengan el mismo espesor.

3. VARIABILIDAD ENTRE RESULTADOS DE ENSAYOS DENTRO DE UNA MISMA ZONA

Nos referimos aquí a la variación entre resultados de ensayos realizados sobre ejemplares obtenidos de posiciones adyacentes. Su conocimiento es de utilidad por cuanto nos da una idea del grado de fiabilidad que puede asignarse a un resultado aislado. No obstante, en la bibliografía se registran pocos datos referidos al tema.

Beck y Rowlands (10) obtuvieron para el valor de Carga de Rotura de Flor (Lastometer), dentro del área del crupón (4 replicados) una Desviación Típica de 7,1 kg. Para la Carga de Rotura del Cuero por Tracción este parámetro fue de 5,1 kg.

Para los resultados de ensayos de Resistencia a la Tracción, en el CITEC, se hizo una estimación de la Desviación Típica, tomando tres ejemplares de la zona oficial IUP/2 de 190 cueros para empeine.

Los valores individuales de la Desviación Típica se distribuyen de acuerdo con las frecuencias siguientes:

Desviación Típica	Frecuencia Absoluta	Frecuencia Relativa p.100
≤ 2	6	3,2
2 a 10	46	24,2
10 a 20	117	61,6
20 a 30	10	5,3
30 a 40	8	4,2
40 a 50	2	1,0
50 a 60	1	0,5

En otro trabajo sobre variabilidad de resultados de ensayos con Lastometer (2) se hicieron estimaciones de la Desviación Típica de todos los ensayos adyacentes que fue posible realizar dentro de cada una de las 21 parcelas en las que se

dividieron 3 chapas de cuero. El número de ensayos en cada parcela varió entre 12 y 30.

Para un mismo cuero, y para cada una de las propiedades medidas, se verificó, mediante la prueba de Barlett, que el conjunto de los 21 estimadores de varianza, no eran estadísticamente homogéneos. Esto revela que algunos valores se desvían más de lo que podría atribuirse a fluctuaciones de estimación y en consecuencia, se pone de manifiesto que los resultados de ensayos adyacentes son más variables en algunas zonas del cuero que en otras.

En ese sentido, se puede señalar que las parcelas en las cuales la varianza es más elevada están ubicadas por lo general en la región de la falda y a veces en la del pescuezo.

4. VARIACION ENTRE CUEROS

La variación de resultados de ensayos físicos y químicos entre cueros nominalmente similares, puede estimarse computando para cada uno de ellos el promedio de ensayos realizados en toda su área. Pero desde el punto de vista práctico, conviene estimarla computando los resultados obtenidos sobre zonas anatómicas correspondientes, de diferentes cueros. Un caso particular de esta última forma, sería referirla a una zona oficial de muestreo.

El conocimiento de esta variación es importante en relación con el problema de estimación del tamaño de una muestra que ha de utilizarse para ensayos de aceptación o ensayos conectados con estudios de investigación y desarrollo.

Randall y otros (11) determinaron coeficientes de variación porcentual para los resultados de ensayos físicos y químicos, entre parcelas correspondientes de 30 mitades de cueros vacunos curtidos el cromo, fraccionadas en 21 parcelas (fig. 1). Los valores más bajos del Cv para cada uno de los ensayos físicos, corresponden a las parcelas ubicadas en el centro de cada fila (números 5, 15, 25), mientras que aque-

llas ubicadas en los extremos acusan los valores más altos.

Para los ensayos químicos: substancia piel, materias grasas, y óxido de cromo, los coeficientes de variación son en general inferiores a los obtenidos para los ensayos físicos.

Kanagy y otros (12) en un trabajo similar sobre cueros vacunos curtidos al cromo y recurtidos al vegetal llegaron a conclusiones coincidentes.

Asimismo en el trabajo que realizamos en el CITEC (2) se utilizaron 10 cueros para empeine curtidos al cromo y recurtidos que se fraccionaron siguiendo el mismo esquema adoptado en los dos trabajos citados precedentemente. Para los resultados de ensayos con Lastometer se halló que los coeficientes de variación porcentual entre parcelas correspondientes abarcan un recorrido bastante amplio, según se muestra a continuación:

	<u>Coefficiente de variación</u> <u>porcentual</u>
Carga de Rotura de Flor	24,9 a 49,8
Distensión de Rotura de Flor	11,4 a 23,5
Carga de Rotura de Cuero	13,4 a 35,8
Distensión de Rotura de Cuero	7,4 a 17,7
Carga específica de Rotura de Cuero.	11,5 a 34,2

Se verificó además que las parcelas ubicadas en la zona media del cuero muestran mayor consistencia, siendo los números 15, 5, 24, 16 y 4 las que, en ese orden decreciente, mejor satisfacen esa condición. Es oportuno señalar también, que algunas de éstas están ubicadas dentro de la zona oficial de muestreo IUP/2.

4.1 Tamaño de una muestra

4.1.1 Muestras para ensayos de aceptación

La verificación de la calidad de un lote de cueros se realiza mediante ensayos practicados sobre una muestra aleatoria, esto es, que las unidades que la integran deben ser extraídos al azar. De otra manera se obtendrán muestras sesgadas, que no son realmente representativas.

Por tamaño de muestra entendemos el número de items que la componen. El valor de N se determina aplicando principios generales de estadística.

Desde luego que N dependerá de la precisión con que se desea estimar el valor promedio de una propiedad y del grado de variabilidad existente entre los cueros del lote, para dicha propiedad. En cambio es casi independiente del tamaño del lote de donde procede.

No obstante a veces se adopta el criterio de relacionar el tamaño de la muestra con el tamaño del lote. Así por ejemplo, en algunas normas europeas, hoy en desuso, se calculaba el tamaño de la muestra mediante la relación:

$$n = \sqrt{\frac{N}{2}} \approx 0,7 \sqrt{N}$$

siendo N el número de cueros que integra el lote, y n el de la muestra a extraer.

También observamos que el Comité Panamericano de Normas Técnicas, en su proyecto de Norma COPANT 8:1 - 003 y el Comité Uruguayo de Normas Técnicas en su Norma UNIT 150-64 adoptan idéntico criterio, incluyendo una tabla donde se especifica el tamaño de la muestra de acuerdo con el tamaño del lote.

Este criterio no está sustentado por los principios estadísticos. El que a veces se recomiende una muestra mayor, cuando se trata de grandes partidas, se puede justificar por el hecho de que el mayor costo que esto implica no tiene mayor incidencia en relación al costo del lote, que se quiere controlar.

Por otra parte, es cierto, que la información que puede brindar una muestra aleatoria crece con su tamaño.

Es interesante aquí hacer una breve reseña acerca de lo que prescriben algunos métodos oficiales, actualmente vigentes, con respecto a este tema.

El método ALCA J-1 "Muestra de Cueros Livianos para Ensayos Físicos", especifica que deben extraerse al azar 15 unidades de cada lote. Si el lote contiene menos de 15 unida-

des, cada una de ellas será sometida a ensayo.

La Sociedad Americana para Ensayos y Materiales adoptó el Método ASTM- D 2813-71 "Método Standard de Muestreo para Ensayos Físicos y Químicos" el que prescribe:

- a) Para ensayos físicos: se forman lotes que totalizan hasta un máximo de 25 000 pies cuadrados, y de cada lote se extraen 15 unidades al azar.
- b) Para ensayos Químicos: se utiliza el material remanente de los ensayos físicos. Este se muele hasta que pasa por tamiz de abertura de 15 mm de diámetro.

Las especificaciones Federales del Gobierno de los Estados Unidos adopta un procedimiento similar al anterior.

El método SLP/2 de la Sociedad Inglesa de Tecnólogos y Químicos del Cuero, similar al IUP/2 de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero (IULCS) al referirse al muestreo de cueros livianos o pesados para ensayos físicos, no especifica tamaño de muestra, pero se aclara que:

"El número de piezas de la muestra que deben ser ensayadas depende de varios factores, tales como la exactitud requerida y la variabilidad de piel a piel que afecta al ensayo. Por eso no es posible especificar en el método de muestreo, el número que debe tomarse".

Para ensayos químicos, el método de muestreo SLC 1: 1966 (similar al IUP/2) prescribe el siguiente procedimiento:

"Usualmente deben tomarse tres piezas (sean cueros de pieles pequeñas, mitades, pescuezos, crupones) y al menos debe realizarse un análisis duplicado sobre una muestra promedio. Si no se procede así, debe indicárselo en el informe, detallando el número de items analizados".

Finalmente consideramos de interés, transcribir el procedimiento adoptado en las fábricas de calzados Bally de Suiza, el cual ha sido transcripto por Baumann (13):

"Para el contralor de partidas que se reciban, primero tomamos tres pieles de cada lote, una liviana, una me-

diana y una pesada". Procediendo así, se acepta fácilmente una mayor dispersión de resultados.

Ningún valor individual debe apartarse más del 30 % con respecto al valor promedio. Si ocurre así, se toman 3 unidades adicionales que se someten a ensayos: la decisión se toma en base a la totalidad de los 6 resultados.

De lo expuesto precedentemente se advierte que no existe un criterio uniforme en cuanto a los procedimientos de muestreo adoptados por las normas oficiales mencionadas.

Es evidente además, que ningún organismo ha enfocado la solución de este problema, aplicando principios básicos de estadística.

Es cierto que ello implica una tarea que ofrece ciertas dificultades, pero a nuestro juicio, vale la pena intentarlo en mérito a su importancia práctica. Justamente el presente trabajo constituye una contribución a esos fines.

En efecto, a continuación se exponen los fundamentos teóricos para elaborar el esquema de un procedimiento de muestreo.

El esquema permite calcular el tamaño N de la muestra (número de unidades que la integran) y el valor límite de la media muestral \bar{X}_0 para la propiedad que se toma como criterio para aceptar o rechazar el lote de cueros de donde se extrae la muestra.

Como punto de partida se considera el hecho, de que los valores promedio \bar{X}_1 de muestras aleatorias de igual tamaño, extraídas de un mismo lote, variarán alrededor del valor promedio real del lote μ dentro de un intervalo comprendido entre dos valores límite, que se calculan mediante la expresión:

$$\bar{X} = \mu \pm U_{\alpha} \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (1)$$

donde \bar{X} : es el valor de una media muestral.

- μ : es el valor de la media verdadera.
- σ : es el valor de la Desviación Típica, que mide la variación entre cueros, para una determinada propiedad.
- N : tamaño de la muestra.
- U_{α} : valor de la desviante normal tipificada para la probabilidad $\bar{\alpha}$ elegida.

De la fórmula (1) se deducen los valores de los límites de confianza para la media verdadera del lote:

$$\mu = \bar{X} \pm U_{\alpha} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

Se obtienen así, dos valores, μ_0 y μ_1 , que constituyen los límites del intervalo de confianza dentro del cual, con una probabilidad $(1-2\alpha)$, debe hallarse el valor de la media verdadera del lote.

Cuanto menor es ese ámbito, menor será el grado de incertidumbre o, inversamente, mayor la precisión con que acertaremos el valor verdadero, lo cual, a igualdad de todas las otras condiciones dependerá del valor de N.

De la fórmula (1) se desprende también, que un mismo valor de \bar{X} puede corresponder al límite inferior de un lote cuya media verdadera es μ_1 , o al límite superior de otro lote cuya media real es μ_0 , siendo lógicamente $\mu_1 > \mu_0$.

Por causa de esas fluctuaciones muestrales siempre existe el riesgo de:

1. Aceptar una partida de cueros no aceptables (error de primera clase), o
2. Rechazar una partida aceptable (error de segunda clase).

Ninguno de estos riesgos puede eliminarse en forma absoluta, pero en cambio pueden ser reducidos a valores mínimos. Esta reducción se logra a costa de un mayor valor de N, lo cual, tiene a su vez, limitaciones de orden económico.

Para la construcción del esquema se requiere enton-

ces fijar:

1. el valor promedio μ_1 , del lote que se considera aceptable y la probabilidad β de que un lote tal, pueda ser rechazado (error de 2º clase).

2. el valor promedio μ_0 de un lote de cueros que no se desea aceptar y la probabilidad α de que pueda ser aceptado.

Además, se necesita conocer:

3. el valor de la Desviación Típica, σ que mide la variación entre cueros nominalmente similares.

Con estos datos se calcula el tamaño de la muestra mediante la expresión:

$$N = \frac{(U_\alpha + U_\beta)^2 \sigma^2}{\delta^2} \quad (2)$$

donde U_α es el valor de la desviante normal tipificada para una probabilidad α .

U_β : es el valor de la desviante para la probabilidad β .

δ : es la diferencia entre el valor de μ_1 y μ_0 .

$$\delta = \mu_1 - \mu_0$$

Si en la fórmula (2) se hace $D = \delta / \sigma$, la misma adquiere la forma:

$$N = (U_\alpha + U_\beta)^2 / D^2$$

Obtenido el valor de N se calcula el valor límite \bar{X}_0 , máximo o mínimo, según el caso, para una muestra de ese tamaño:

$$\bar{X}_0 = \mu_0 \pm \frac{U_\alpha \sigma}{\sqrt{N}} \quad (3)$$

Para una mejor ilustración se da seguidamente un ejemplo de cálculo de un esquema que se ajusta a las siguientes condiciones:

Se utiliza como propiedad, el ensayo de Resistencia a la Tracción. Como valor de resistencia de cada cuero se toma el promedio de 2 ensayos, realizados sobre ejemplares que se extraen de la zona oficial IUP/2 en dirección paralela a la línea del espinazo.

Se computará como valor de la Desviación Típica de la variación entre cueros: $\sigma = 50 \text{ kg/cm}^2$, valor que hemos estimado en el CITEC en la forma que se describe más adelante.

Las probabilidades de error de primera y segunda clase se fijan en: $\alpha = \beta = 0,01$ a los cuales corresponden los valores de la variante normal $U_{\alpha} = U_{\beta} = 2,3263$.

Por otra parte se fija como promedio real del lote que se desee adquirir, $\mu_1 = 300 \text{ kg/cm}^2$, y como valor medio del lote que debe rechazarse $\mu_0 = 200 \text{ kg/cm}^2$.

Aplicando la fórmula (2) se obtiene:

$$N = \frac{(2,3263 + 2,3263)^2 \cdot 50^2}{100^2} = 5,41$$

Es decir que la muestra debe estar integrada por seis unidades.

Se calcula ahora el valor \bar{X}_0 límite para una muestra del mencionado tamaño:

$$\begin{aligned} \bar{X}_0 &= 200 + 2,3263 \cdot 50 / \sqrt{6} \\ \bar{X}_0 &= 247,48 \text{ kg/cm}^2 \end{aligned}$$

Entonces se extrae del lote de cueros una muestra aleatoria integrada por seis unidades, se realizan dos ensayos de Resistencia a la Tracción sobre cada cuero y se calcula el valor promedio muestral \bar{X} .

Si \bar{X} es mayor de $247,5 \text{ kg/cm}^2$ se acepta el lote y si es menor se lo rechaza. De esta manera podemos asegurar que si el lote tiene una resistencia media (μ) de 200 kg/cm^2 , existe una probabilidad, $p = 0,01$ (1 %) de ser aceptado y una probabilidad $p = 0,99$ (99 %) de ser rechazado. Por otra parte, si el lote tiene una resistencia de 300 kg/cm^2 , la probabilidad de ser rechazado es igual a $0,01$ y la de

ser aceptado del 0,99. En realidad, la probabilidad de rechazo se reduce a 0,005 por el hecho de que se utilizó para el cálculo, el valor de $N = 6$ en lugar del valor teórico obtenido ($N = 5,41$).

El esquema descripto puede ser ilustrado mediante el gráfico de la fig. 2, que muestra la fracción de las áreas comprendidas entre las curvas de distribución de probabilidad y el eje de valores de \bar{X}_i ubicadas a ambos lados del valor de $X_0 = 250$. Estas áreas representan una fracción de $\alpha = 0,01$ y $\beta = 0,01$, que corresponden, precisamente, a la probabilidad del error de primera y segunda clase.

Cabe preguntarse qué ocurre con aquellos lotes cuyos valores promedio reales de Resistencia a la Tracción están comprendidos entre 200 y 300 kg/cm^2 .

Es evidente que a partir de 200 kg/cm^2 , y a medida que crece la media verdadera (μ), también aumenta la probabilidad de que el lote sea aceptado y lógicamente va disminuyendo la probabilidad de rechazo.

Esto queda expresado mediante la curva característica Operatoria o curva de Poder que corresponde al esquema establecido, (fig. 3).

En la tabla de la página siguiente se consignan algunos valores de Probabilidad (α) en función del valor de la media real del lote (μ).

Para este esquema se ha utilizado como Desviación Típica entre cueros, el valor $\sigma = 50 \text{ kg/cm}^2$, que hemos estimado a partir de los resultados de un trabajo titulado "Verificación del Grado de Regularidad del Cuero de Fabricación Nacional", que realizamos en el CITEC (14). Para ello utilizamos el método de combinación de las Varianzas correspondientes a los cueros elaborados en las 6 curtiembres involucradas en el trabajo.

Además hemos adoptado un razonamiento simplificado, pues se tomó como criterio de calidad, el valor de la Resistencia a la Tracción.

Como también otras propiedades físicas se suelen incluir en las especificaciones respectivas, será necesario calcular el valor de N para cada una de ellas y adoptar

Media del Lote	Probabilidad de aceptación
μ	α
200	0,010
215,6	0,055
224,2	0,115
232,8	0,212
241,4	0,345
250	0,500
258,6	0,655
267,2	0,788
275,8	0,885
284,4	0,945
293,0	0,977
300,0	0,990

finalmente, aquel valor que resulte ser el mayor.

Luego habrá que recalcular el valor límite de \bar{X}_0 para cada una de las propiedades involucradas.

Por ejemplo: en nuestro trabajo antes citado (14) hemos obtenido las siguientes estimaciones de la Desviación Típica para las propiedades que se enumeran:

	σ	Cv %
Resistencia al desgarramiento IUP/8 ...	3,25 kg	19,05
Resistencia al desgarramiento de la costura ALCA E-13	7,15 kg	18,6
Distensión de flor a la rotura IUP/9 ..	1,2 mm	12,23
Carga de rotura de flor IUP/9	13,1 kg	27,68
Carga del cuero a la puntura IUP/9	8,92 kg	13,69
Distensión del cuero en la puntura IUP/9	0,93 mm	7,5
Resistencia a la tracción IUP/6	47,6 kg/cm ²	17,92

Se ha supuesto que los valores de las medias muestrales se distribuyen normalmente, lo cual debe cumplirse con una aproximación aceptable desde el punto de vista práctico,

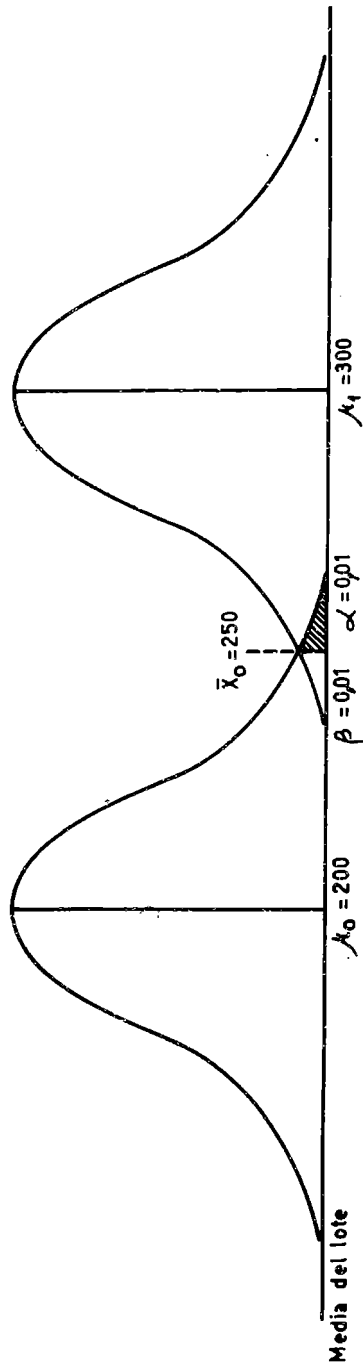


FIGURA 2

sobre todo si tenemos en cuenta el tamaño de muestra resultante ($N = 6$).

En cuanto a los valores correspondientes a los componentes químicos (Cr_2O_3 , materias grasas, substancia piel, etc.) no complican el problema, dado que la variabilidad para estos componentes es mucho menor que la correspondiente a las propiedades físicas. Esto significa que les corresponden valores de σ más bajos, y por lo tanto menores valores de N , que los correspondientes a las propiedades físicas.

4.1.2 Muestreo para ensayos conectado con estudios de investigación y desarrollo.

Un esquema similar se puede adoptar cuando se quiere comparar dos lotes de cueros que han sido elaborados con dos procesos diferentes. La comparación se hace en base al valor de una propiedad, por ejemplo, la resistencia a la tracción.

De cada lote se extrae una muestra aleatoria constituida por N cueros y cada uno de ellos se somete a ensayos de la propiedad elegida, promediándose los resultados de cada muestra.

La diferencia entre los promedios de ambas muestras $\bar{X}_1 - \bar{X}_2 = d$, es un estimador de la verdadera diferencia entre los lotes $\delta = \mu_1 - \mu_2$, y como tal, está sujeto a fluctuaciones.

De aquí, la necesidad de establecer el valor de N , en correspondencia con límites prefijados para los errores de primera y segunda clase, esto es, para el riesgo de encontrar una diferencia d significativa, que no es real, y para el riesgo de no detectar una diferencia δ que realmente existe.

Para calcular N se utiliza la fórmula:

$$N = \frac{2 (U_{\alpha} + U_{\beta})^2 \sigma^2}{\delta^2} \quad (4)$$

donde δ es el valor mínimo de la diferencia real entre los lotes que se deseen detectar.

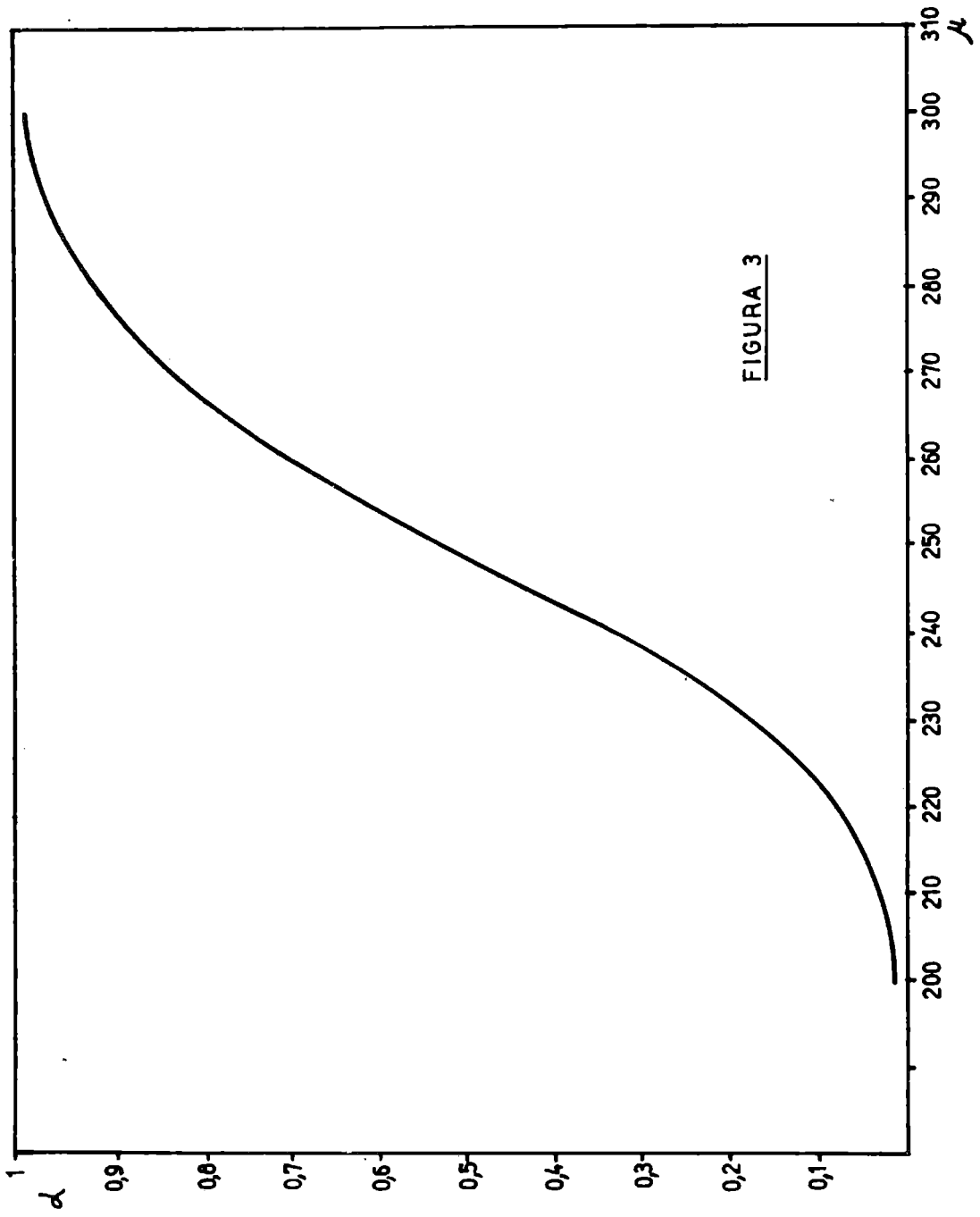


FIGURA 3

Esta expresión ha sido incluida a manera de recomendación en el Método de Muestreo ALCA J/1 de la Sociedad Americana de Químicos del Cuero.

En rigor, la fórmula (4) tiene una aplicación general en todo experimento destinado a comparar procesos, cualquiera sea la escala y el diseño adoptados.

No obs ante es oportuno recalcar que se requiere conocer de antemano el valor de la Desviación Típica verdadera correspondiente a la propiedad que se utiliza para evaluar los efectos de dos tratamientos. De no ser así, deberá realizarse un experimento preliminar para obtener un estimador (s) de la verdadera Desviación Típica (σ). Como todo estimador, el valor de s, está sujeto a fluctuaciones, por ello, para el cálculo posterior de N, no se utilizan los valores de la Desviante Normal Tipificada, sino aquellos que corresponden a la Distribución de Student. En este caso el cálculo es algo más complicado pero el razonamiento que se sigue es similar al que se adopta cuando se conoce el valor de la verdadera Desviación Típica (σ).

5. COMENTARIO FINAL

En la exposición precedente se han comentado los principales aspectos de la variación de las propiedades del cuero desde el punto de vista de su vinculación con los problemas del muestreo de este material.

Entre esos problemas se consideraron, muy especialmente, aquellos relacionados con la obtención de muestras destinadas a la realización de ensayos de aceptación o de ensayos conectados con estudios de investigación y desarrollo.

Para ambos casos se dan expresiones generales que han sido derivadas aplicando conocimientos básicos de estadística.

Esas expresiones permiten calcular el número mínimo

de unidades que deben integrar una muestra con el fin de que los resultados de ensayos efectuados sobre la misma estén afectados de un determinado grado de precisión.

La aplicación de esas expresiones, requiere el conocimiento del valor de la Desviación correspondiente a la propiedad que se tomó en cuenta y para el tipo de cuero que se considere. En esta exigencia radica la mayor dificultad que se presenta en la práctica, pero que puede ser superada sobre la base de realizar una tarea que es ciertamente costosa por la cantidad de trabajos que exige y por el valor del material que se destruye.

Precisamente se ha señalado cómo se obtuvieron en el CITEC valores de la Desviación Típica correspondiente a varias propiedades físicas de cueros para empeine curtidos al cromo y recurtidos, flor corregida.

Habría que considerar aún algunas situaciones como las que plantean ciertos ensayos cuyos resultados no se expresan mediante un valor único, sino en una forma arbitraria y compleja. Tales son por ejemplo los ensayos de resistencia del acabado al frote, los ensayos de resistencia a la flexión repetidos, etc., donde se toman lecturas al cabo de períodos o número de ciclos de aplicación del elemento actuante.

Para casos como los citados habrá que buscar una forma simplificada de expresión de resultados, aunque previamente se deberá averiguar si el grado de variabilidad, para estas propiedades, es mayor o menor que el correspondiente a otras que no ofrecen el inconveniente que se discute, porque si es menor, el problema desaparece.

Finalmente, el trabajo realizado, no constituye una aportación de hechos o conocimientos nuevos sino que se limita simplemente a señalar el camino a seguir para lograr una solución racional de un problema que es importante resolver.

En ese sentido los autores se sienten inclinados a formular la recomendación de que este problema debe plantearse en el seno de organismos especializados como la Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero (IULCS), el Comité Panamericano de Normas Técnicas (COPANT),

etc. para que se considere la posibilidad de intentar su estudio a nivel internacional con la cooperación de los institutos especializados que operan dentro del área de la Tecnología del Cuero.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Vos A. and Van Vlimmeren P. J. - J. Soc. Leather Tech. & Chem. 57, 93, 1973.
2. Giovambattista H., Dreon J. y Ciacciarelli J. - LEMIT, 1-1973, 195/231, Serie II, nº 234.
3. Mann C. W. et al. - J. Am. Leath. Chem. Ass. 47, 352, 1952.
4. Mann C. W. et al. - J. Am. Leath. Chem. Ass. 46, 248, 1951.
5. J. Soc. Leather Trades Chem. 60, 382, 1958.
6. Mitton R. G. and Otterway D. - J. Soc. Leather Trades Chem. 54, 210, 1970.
7. J. Soc. Leather Technologists and Chemists, 57, 107, 1973.
8. Van Vlimmeren P. J. - Leder und Häutemarkt Gerberei Wissenschaft und Praxis, 21, 68 y 374 (1969).
9. Hodus and Stubbings - J. Am. Leath. Chem. Assoc., 52, 414, 1957.
10. Beck P. J. and Rowlands R. J. - J. Am. Leath. Chem. Assoc. 65, 112, 1970.
11. Randall E. B. et al. - J. Am. Leath. Chem. Assoc. 47, 404, 1952.
12. Kanagy J. R. - J. Am. Leath. Chem. Assoc., 47, 726, 1952.
13. Baumann E. J., - J. Am. Leath. Chem. Assoc., 57, 155, 1962.

14. Giovambattista H., Sofía A., Bernardi C., Egüen D. y Urrizmendi J. - Rev. Asoc. Arg. de Químicos y Técn. Ind. Cuero, 12, 128, 1971.

Agradecimiento

Los autores agradecen a los técnicos químicos Miguel Gabrielloni y Daniel Domínguez, por la colaboración prestada para el desarrollo del trabajo.

FACTIBILIDAD DE LA APLICACION DE UN METODO
RAPIDO Y SIN EFLUENTES DESTINADO A LA
OBTENCION DE CUEROS VACUNOS SEMICROMO *

Dr. Alberto R. Angelinetti

Ing. Qco. Carlos Cantera

Dr. Alberto Sofía **

* Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC),
promovido por LEMIT e INTI.

** Director del CITEC. Carrera del Investigador Científico,
CONICET, Argentina.

INTRODUCCION

El proceso de transformación de la piel en cuero que se propone estudiar, está orientado a contribuir a la solución del grave problema socio-técnico originado por la toxicidad de los efluentes de la industria curtidora, simplificando los procesos de purificación de éstos, que se caracterizan por un excesivo volumen y por un alto grado de contaminación mediante:

- a) La optimización del proceso de transformación de la piel en cuero,
- b) La disminución de la demanda biológica de oxígeno (DBO) de las operaciones de precurtición que representan un 80 % de la DBO total del proceso de elaboración.

Además, el estudio se justifica en razón de una necesidad de que nos fuera planteada recientemente por el Servicio Correccional de Dirección de Penales de la provincia de Buenos Aires y que se detalla a continuación:

- a) Aprovechamiento de las pieles vacunas que se generarán en una futura faena del matadero modelo existente en la Cárcel de Olmos.
- b) Adiestrar a penados de buena conducta en la manufactura del cuero semielaborado.

También cabe destacar que como política de múltiples beneficios (eliminación del costoso salado de las pieles y consecuentemente del cloruro de sodio en el efluente, etc.), la elaboración de cueros curtidos o semicurtidos al cromo ("Wet-Blue") o vegetal en los lugares de faena del animal es una tendencia mundial y debe serlo también nacional.

Se pretende asimismo, poner a punto una técnica rápida que permita en forma estática y sin inversión en maquinarias, obtener un producto estabilizado y clasificable, lo que además posibilitaría el montaje de una planta de curtiduría adjunta al citado matadero de Olmos.

DESCRIPCION DE LA TECNICA A ESTUDIAR

Para una mayor ilustración del método de trabajo, se describen a continuación, en forma resumida, las distintas operaciones a que es sometida la piel, para alcanzar un producto estabilizado, es decir, para transformarla en cuero.

Normalmente, la piel, desde que inicia las operaciones de ribera (etapa de remojo) hasta que es transformada en cuero (etapa de curtimiento) y durante las operaciones de terminación, es sometida a la acción del movimiento de rotación (que generalmente se realiza en fulones), con lo cual se logra acelerar los fenómenos físicos (como por ejemplo la difusión de los reactivos), y los fenómenos químicos (como es la reacción entre el material curtiente y la proteína de la piel), que tienen lugar en las diferentes etapas del proceso. Por otra parte, el movimiento de rotación ejerce una enérgica acción mecánica sobre la estructura de la piel, que es desfavorable (graneado de la flor) sobre todo en las operaciones de ribera.

En cambio, en la técnica que se propone estudiar, el procesamiento de la piel, desde la etapa de pelambre hasta la de curtimiento, se realiza estáticamente, sometiendo la misma a altas concentraciones de reactivos y a una enérgica acción química en la etapa de pelambre.

En la figura 1 pueden observarse las diferentes etapas del proceso.

Las pieles, luego de ser bien remojadas, se lavan durante 15 minutos (etapa 1) y se descarnan y escurren (etapa 2). Como las pieles se trabajan en reposo, es necesario colgarlas, lo que se realiza en la etapa 3.

En la etapa 4, las pieles colgadas se introducen en una solución de sulfuro de sodio al 10 % durante 5 o 6 minutos. De este modo, la masa de pelos se satura con el sulfuro de sodio, el cual difunde al interior de la piel. Para recuperar el líquido en exceso, se someten las pieles a li-

gera presión en rodillos (etapa 5), y el líquido así obtenido regresa a la pileta de la etapa 4.

Es importante en dicha etapa el tiempo de permanencia de la piel, el cual no debe ser muy prolongado para evitar que el pelo sea atacado, y de esta manera impurifique el baño luego del escurrido de la etapa 5. El límite de tiempo depende del tipo de piel como así también de la temperatura del baño.

En la etapa 6 las pieles permanecen al aire durante 10 minutos. De esta manera se produce un aflojamiento del pelo y de la epidermis, de tal modo que luego pueden ser separados de una manera simple, o bien con una máquina adecuada (etapa 7). En las etapas 4-7 tiene lugar el pelambre propiamente dicho, es decir aflojamiento y separación de pelo y epidermis.

Las pieles sin la masa de pelo se sumergen en una solución de peróxido de sodio al 10 % durante 1 hora. La temperatura se mantiene entre 25-30 °C (etapa 8). Aquí se eliminan los restos de pelos (especialmente la raíz de los mismos), produciéndose una limpieza profunda de la piel y la apertura de la estructura fibrosa. En esta etapa se produce lo que se denomina "efecto de apelmbrado", a través de una enérgica acción química del peróxido de sodio.

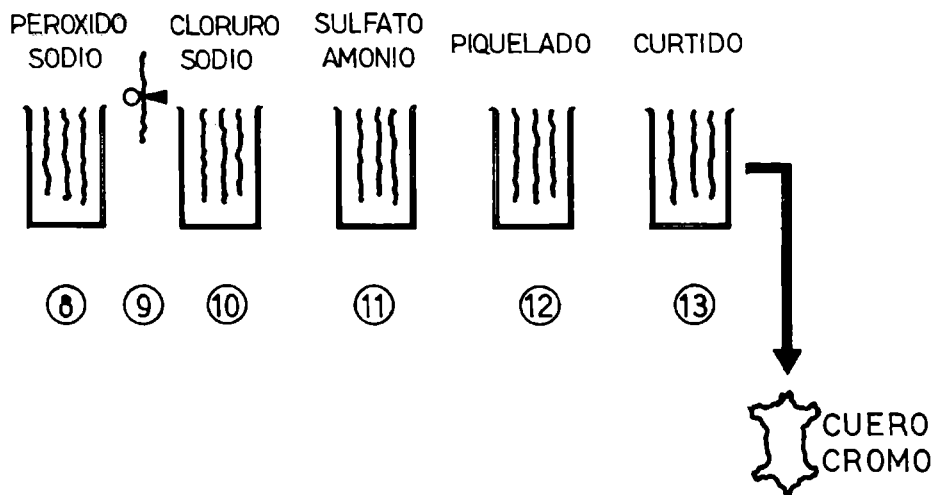
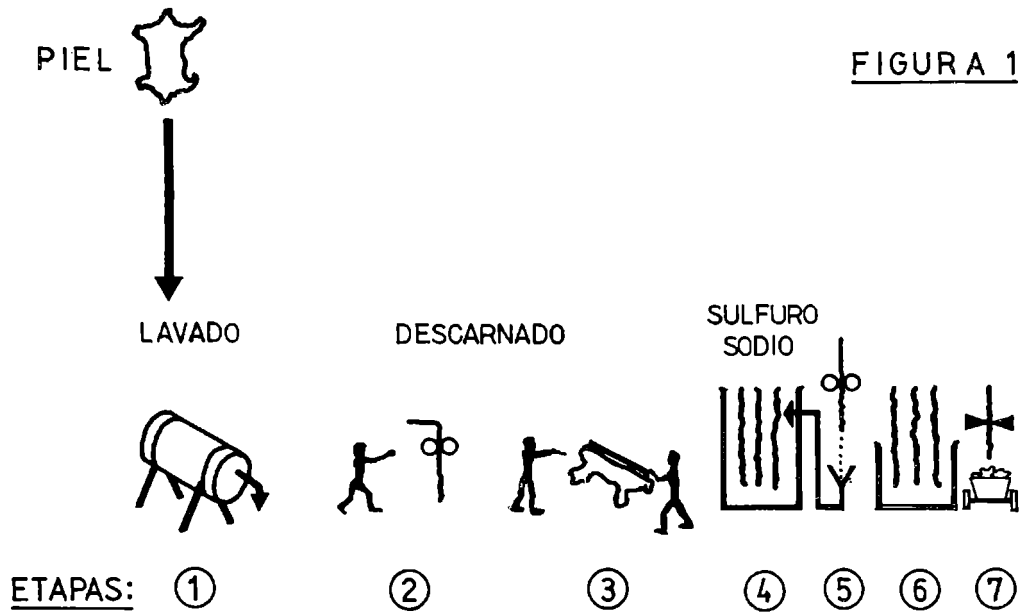
En la etapa 9 se elimina una mucosidad alcalina de la superficie de la piel por medio de una espátula.

Después de las etapas antes descriptas, la piel tiene un elevado pH (12-13), y como la etapa de curtimiento se realiza a valores muy inferiores (pH 2,8 - 3,0), es necesario neutralizar la alcalinidad para alcanzar gradualmente los valores deseados.

Para ello en la etapa 10 las pieles se cuelgan durante 30 minutos en una solución de cloruro de sodio al 10 % a 30 °C, la cual tiene por lo menos 5 % de CO_3HNa .

En este baño tiene lugar una neutralización del álcali en las capas superficiales, debiéndose mantener el pH de la pileta en 8.

Heidemann (1) diseñó un proceso, en el cual, antes de proceder al dividido, neutraliza parcialmente las pieles



con solución de sulfato de amonio al 10 % durante 30 minutos (manteniendo el pH en 5 con el agregado de ácido clorhídrico), y posteriormente hace un raspado, con lo cual se facilita el manejo de las pieles cuando éstas son divididas. Además, afirma que el dividido favorece las operaciones de neutralización, piquelado y curtimiento.

En el CITEC, hemos continuado el proceso con la piel entera (sin dividir) completando la neutralización con dicha solución de sulfato de amonio al 10 % (pH 5) a 30 °C, durante 2 h (etapa 11). Se trata de esta manera de lograr un sistema de procesamiento de baja inversión y mayor sencillez, ideal para mataderos pequeños, permitiéndoles alcanzar un material fácilmente conservable, clasificable y de destino no comprometido, como lo es el cuero semicromó húmedo así producido.

Las pieles luego de ser neutralizadas a pH 5, son sometidas a un tratamiento con ácido sulfúrico y cloruro de sodio (piquelado) durante 1 hora (etapa 12), y posteriormente se curten con sal de cromo (etapa 13).

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se realizó una serie de experiencias preliminares sobre trozos de piel vacuna que condujeron a optimizar las diferentes operaciones del proceso. Se observó que, un pelambre con solución al 10 % de sulfuro de sodio, un aflojamiento del pelo y epidermis durante 15 minutos y una acción del peróxido de sodio de 1 hora, eran suficientes para lograr buenos resultados, siendo muy importante la limpieza por raspado y ligero lavado (etapa 9) para acortar el tiempo de residencia en las piletas de neutralización. Con un buen raspado de la superficie de las pieles se logró la neutralización de las mismas (pieles no divididas) luego de 2 horas de tratamiento en solución de sulfato de amonio al 10 % con un tratamiento previo en solución de cloruro de sodio al 10 % y CO_3HNa al 5 % a 30°C durante 30 minutos.

Es importante mantener el pH de las piletas de sulfato de amonio a valores próximos a 5 con HCl, debido a que la elevada alcalinidad de las pieles apelambradas eleva rápidamente el valor de pH del baño a 8-9.

Después del pelambre las pieles exhibían un aspecto vidrioso, transparente y turgente, y al finalizar la neutralización se mostraron, naturalmente, más flojas.

Si se efectúa el dividido antes del piquelado (entre las etapas 11 y 12), la piel debe estar lo suficientemente rígida como para poder ser manejada en la máquina, de modo que no tiene que alcanzarse la neutralización total, o sea dividir la piel después del tratamiento con cloruro de sodio y bicarbonato de sodio y ligera neutralización con sulfato de amonio.

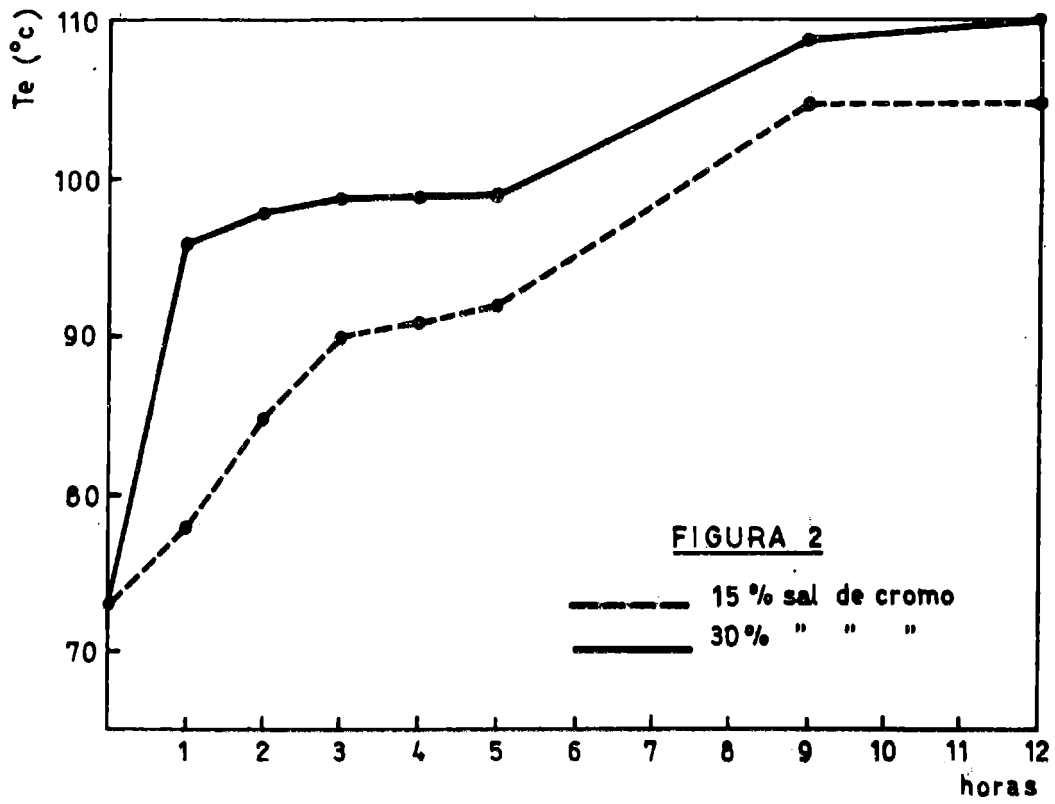
En la operación de piquelado, luego de experimentar con distintos porcentajes de cloruro de sodio y ácido sulfúrico respecto a la cantidad de piel, se observó que los más adecuados eran 8 % de cloruro de sodio y 3 % de ácido sulfúrico (referidos al peso de piel luego del pelambre).

Finalizando el piquelado, se pasó a estudiar la etapa de curtimiento con pieles sin dividir, para lo cual se prepararon dos piletas con distinta concentración de sal de cromo curtiente (33°Sch, 25 % de Cr_2O_3 , reducción orgánica), una con 15 % y la otra 30 % (porcentajes referidos al volumen de las piletas). Para controlar la difusión del curtiente mineral en función del tiempo se utilizó como parámetro la llamada temperatura de encojimiento hidrotérmico (Te), ensayo que da una medida de la estabilización de la estructura fibrosa de la piel por medio de un curtiente.

Experiencia N° 1

Para esta experiencia se utilizó la zona de crupón de una piel vacuna de acuerdo al esquema de muestreo IUP/2 y se dividió en 8 trozos de 30 x 30 cm cada uno.

Cuatro trozos se colocaron en la piletta que contenía 30 % de sal curtiente, y los trozos restantes en la piletta de 15 % de concentración. Las probetas de ensayo fueron extraídas de cada trozo y los datos promedio de temperatura



de encogimiento pueden observarse en la Tabla I. Los mismos están representados en la figura 2.

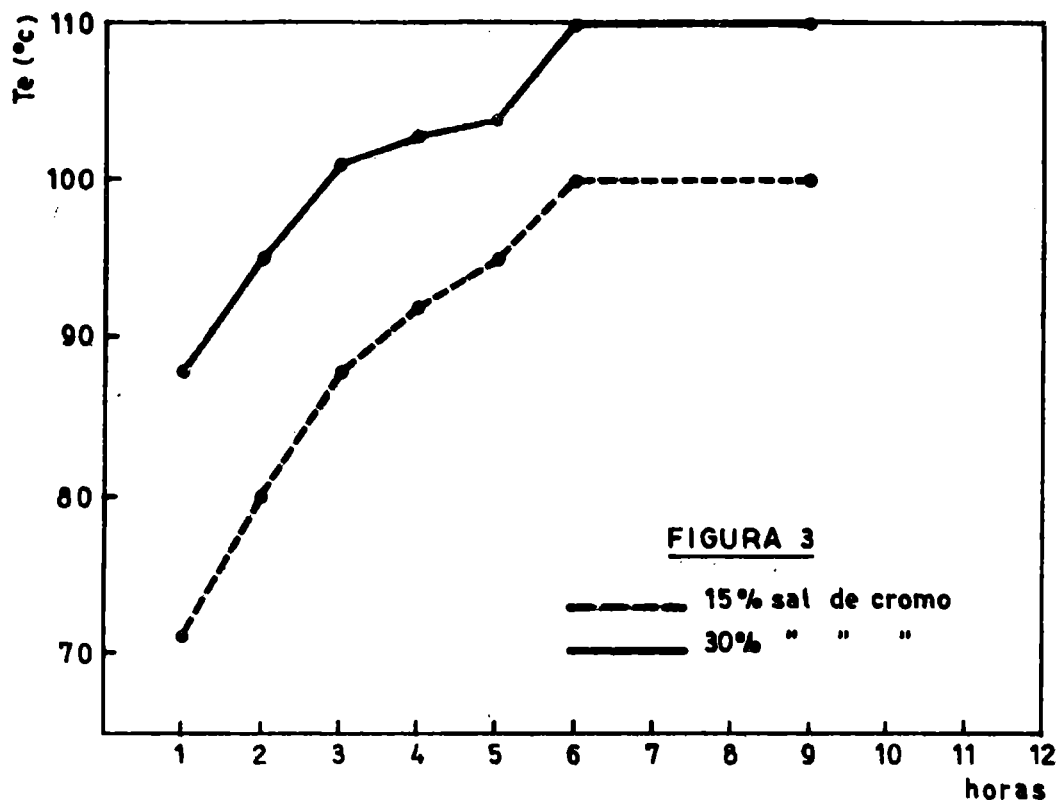
T A B L A I

Tiempo (h)	Temperatura de encogimiento (°C)	
	Pileta 15 %	Pileta 30 %
0	73	73
1	78	96
2	85	98
3	90	99
4	91	99
5	92	99
9	105	109
12	101	110

De estos valores se desprende que el curtiembre de las pieles progresó mejor en la pileta de mayor concentración, donde se alcanzaron buenos valores de temperatura de encogimiento a iguales tiempos que en la pileta de menor concentración. Además, visualmente pudo verificarse que la penetración del curtiente durante las primeras horas, fue mayor del lado flor (con límites difusos), mientras que por el lado carne, si bien menor, tenía límites bien definidos. También se observó que la coloración de las zonas penetradas fue más intensa en los cueros de la pileta 30 % (penetración total en 9 h). Los cueros de esta experiencia se sometieron a piquelado a pH 2,8 - 3,0.

Experiencia N° 2

En una segunda experiencia se empleó igual número de unidades experimentales y se aplicó la misma técnica pe-



ro con un piquelado de equilibrio a valores de pH entre 1,4-1,8. En la misma pudo observarse una mayor penetración total del curtiente en menor tiempo (después de 5-6 h de tratamiento), con valores superiores en la temperatura de encogimiento, como puede observarse en la Tabla II. Dichos valores están representados en la figura 3.

T A B L A II

Tiempo (h)	Temperatura de encogimiento (°C)	
	Pileta 15 %	Pileta 30 %
1	71	88
2	80	95
3	88	101
4	92	103
5	95	104
6	100	110
9	100	110

Para esta experiencia caben las mismas consideraciones que para la primera, sobre los valores de la temperatura de encogimiento y observaciones visuales, salvo como ya se explicó, en lo relativo al tiempo necesario para alcanzar la total penetración del curtiente.

Aguas residuales

Se determinó la D.C.O. generada en la ribera del proceso aplicado, obteniéndose los valores siguientes:

Remojo: 5 600 mg O₂/l

Lavado luego del depilado: 5 200 mg O₂/l

Total: 10 800 mg O₂/l

CONCLUSIONES

Los resultados del estudio de las etapas de pelambre hasta la estabilización del colágeno (curtido) permiten adelantar que:

1. Es posible obtener en corto tiempo, un cuero semicromo, no dividido ($T_e = 100^{\circ}\text{C}$) mediante la aplicación de una técnica sencilla de depilado-apelambrado con sulfuro de sodio y peróxido de sodio, partiendo de pieles ya remojadas, sin inversiones onerosas en maquinarias.

2. Respecto a la piel se puede decir que el peróxido de sodio mejora la limpieza de la flor y la velocidad de apertura de la estructura fibrosa.

3. Comparado con un sistema tradicional, se obtuvieron ventajas en lo que respecta al tiempo total ribera + curtido (tabla III).

T A B L A III

Operaciones	Tiempo (h)	
	Sistema clásico (en fulón)	Sistema propuesto (en pileta)
Pelambre-apelambrado ..	12 a 24	1,5
Desencalado y piquelado	4 a 6	3 a 4,5
Curtido al cromo (excluyendo basificación) ...	1 a 2	6 a 9
Total	17 a 32	10,5 a 15

4. En lo relacionado con la contaminación de los líquidos residuales se obtuvo muy bajo volumen de efluente,

ya que todas las soluciones pueden ser reutilizadas. Además se eliminaron los problemas de la cal insoluble y especialmente la presencia de sulfuro, el que representa un peligro potencial en los efluentes. La contaminación generada durante los procesos de ribera en el sistema propuesto, medida como demanda química de oxígeno (D.C.O.) es sensiblemente menor a la del sistema clásico $\text{SNa}_2\text{-Ca(OH)}_2$ (11 000 mgO_2/l contra 44 000 $\text{mg O}_2/\text{l}$) del pelambre destructor del pelo.

5. El sistema propuesto podría adaptarse muy bien al matadero de la Unidad Carcelaria de Olmos (Pcia. Bs. As.), donde podría incluso realizarse el descarnado manual de las pieles remojadas. Esto permitiría aprovechar la mano de obra existente en dicho Penal, y reducir solamente a la construcción de algunas piletas todo el equipamiento necesario. Además, permitiría la capacitación de los reclusos, a través del conocimiento de una nueva técnica para procesar un material que, como las pieles vacunas, tiene gran incidencia en la economía del país.

BIBLIOGRAFIA

1. Heideman E. y Haremborg E. - Das Leder, 23, 85-96, (1972).

Abstracts of Papers in this Issue

C.D.U. 675.026

Sofía, A., V. D. Vera y J. Vergara

TIEMPO DE PENETRACION DEL IMPREGNANTE EN EL CUERO

LEMIT - ANALES, 2-1975, 1/13 (Serie II, nº 288).

Se informan y analizan los resultados obtenidos en el estudio del grado de variabilidad de la determinación del tiempo de penetración (ensayo de la gota) de formulaciones acrílicas impregnantes, en toda el área del cuero para capellada, curtido al cromo, recurtido, flor corregida.

También se sugiere la zona de ensayo más conveniente y otros datos que permiten crear las condiciones adecuadas para que esta determinación sea adoptada en práctica industrial.

C.D.U. 675.024

Angelinetti, A., C. Cantera, A. Sofía y F. Arroyo

PROCESO DE CURTICION VEGETAL SIN EFLUENTES. APLICACION DE UN DEPILADO ENZIMATICO

LEMIT - ANALES, 2-1975, 15/35 (Serie II, nº 289).

El trabajo describe algunas experiencias realizadas en el CITEC sobre elaboración de cuero para suela con vistas a reducir a un mínimo la carga contaminante del vuelco.

Se han investigado las posibilidades que brinda en ese sentido el empleo de un proceso de curtición en pileta con buen aprovechamiento del curtiente, combinado con un depilado enzimático en medio alcalino.

Con ciertas limitaciones, el método combinado propuesto es una interesante contribución para la solución de los serios problemas de contaminación derivados de los clásicos procesos de ribera y curtido.

U.D.C. 675.026

Soffia, A., V. D. Vera and J. Vergara

PENETRATION TIME IN LEATHER IMPREGNATION PROCESS

LEMIT - ANALES, 2-1975, 1/13 (Serie II, nº 288).

A study was made on the variability of penetration time of acrylic impregnating formulations. This test was carried out over the whole area of several chrome tanned, retanned and corrected grain side leathers.

The most convenient test area and practical recommendations for leather technicians are also suggested.

U.D.C. 675.024

Angelinetti, A., C. Cantera, A. Soffia and F. Arroyo

VEGETAL TANNING WITHOUT EFFLUENTS. APLICATION OF AN ENZIMATIC UNHAIRING

LEMIT - ANALES, 2-1975, 15/35 (Serie II, nº 289).

This paper describes some experiencies about sole leather tanning processes aimed to reduce the contamination grade of the tannery effluent.

The possibility to use tanning pit process with good-saving of the tanning extract, combinated with enzymatic unhairing in alkaline medium was investigated.

With some limitations, the combinated proposed process is an interesant way for the solution of contamination problems of tanning and beamhouse processes in sole lether production.

C.D.U. 675:62.001

Sofía, A. y V. D. Vera

LATINOAMERICA ANTE EL DESAFIO DE LA INVESTIGACION SOBRE CURTIDOS

LEMIT - ANALES, 2-1975, 37/54 (Serie II, nº 290).

Este trabajo da cuenta de la situación actual y de la problemática de la investigación sobre curtidos en Latinoamérica, asociada al fenómeno del desarrollo creciente de la industria curtidora en la región.

Se indican también las formas como esta industria obtiene tecnología, su implicancia socioeconómica, etc.

Se esbozan algunas sugerencias sobre el particular y también se hace referencia a una acción concertada de entidades estatales - latinoamericanas en el campo de la investigación y formación de recursos humanos.

C.D.U. 675:620.11

Giovambattista, H., J. Dreón y A. Sofía

VARIABILIDAD Y MUESTREO DE CUEROS

LEMIT - ANALES, 2-1975, 55/84 (Serie II, nº 291).

Se discuten diversos aspectos de la variabilidad de las propiedades físicas y químicas del cuero en relación con problemas de muestreo de dicho material (elección de la zona más representativa y determinación del tamaño de una muestra). La solución de esos problemas, aplicando un criterio estadístico, requiere, en cada caso, el conocimiento del valor de los respectivos parámetros de variación.

Se analiza el estado actual del tema y se describe el procedimiento para determinar el número de items que debe integrar una muestra teniendo en cuenta el valor de la Desviación Típica y de los límites de error de primera y segunda clase prefijados, utilizando un ejemplo práctico.

C.D.U. 675.024

Angelinetti, A. R., C. Cantera y A. Sofía

FACTIBILIDAD DE LA APLICACION DE UN METODO RAPIDO Y SIN EFLUENTES DESTINADO A LA OBTENCION DE CUEROS VACUNOS SEMI-CROMO

LEMIT - ANALES, 2-1975, 85/98 (Serie II, nº 292).

Se describe un proceso de elaboración de cueros vacunos semicromo en forma estática, diseñado para su empleo en mataderos o frigoríficos de mediana producción.

Este proceso no requiere costosas inversiones en maquinarias y la contaminación generada en los procesos de ribera es sensiblemente menor a la del clásico sistema sulfuro de sodio-hidróxido de calcio.

U.D.C. 675:62.001

Soffia, A. and V. D. Vera

LATIN AMERICA FACING LEATHER RESEARCH CHALLENGE

LEMIT - ANALES, 2-1975, 37/54 (Serie II, nº 290).

This paper deals with the actual leather research situation in Latin America in connection with the development of its tanning industry.

Reference is made to the ways this industry gets technology.

Comments on the actions carried out by some Latin American official Institutions in the field of leather research and education are also advanced.

U.D.C. 675:620.11

Giovambattista, H., J. Dreón and A. Soffia

VARIABILITY AND SAMPLING OF LEATHER

LEMIT - ANALES, 2-1975, 55/84 (Serie II, nº 291).

Several aspects of the variability of the physical and chemical properties of leather are discussed in connection with sampling problems of this material, such as selecting the most representative sampling area and the determination of sample size. The solution for these problems applying statistical criteria require in each case, to know the values of the respective variability parameters.

The present state of this subject is discussed. The procedure to assess the amount of items that make up a sample taking into account the standard deviation and the specified limits for the first and second class errors is described. A practical example is given.

U.D.C. 675.024

Angelinetti, A. R., C. Cantera and A. Sofia .

AN ACCELERATED CHROME TANNING PROCESS WITH REDUCTION IN THE AMOUNT AND DEGREE OF POLLUTION

LEMIT - ANALES, 2-1975, 85/98 (Serie II, nº 292).

A static tanning process of cattle hides ideal for slaughter houses of moderation production is described.

The process avoids expensive investment on machinery and reduces the amount and degree of the tannery effluents.

ESTUDIOS SOBRE TECNOLOGIA DEL CUERO

(LEMIT - CITEC)

1. Calidades y deficiencias comparativas de la suela fabricada en la Argentina; futuras perspectivas. Mezey E. LEMIT, serie II, nº 12, 1947.
2. Características de algunas suelas para calzado de producción nacional deducidas en su análisis previa división en capas. Giacomí A. LEMIT, serie II, nº 20, 1947.
3. Encogimiento hidrotérmico y composición química de la suela en las distintas fases del curtido. Rascio V. LEMIT, serie II, nº 24, 1948.
4. Estudio comparativo de productos de industria nacional: suelas para calzado. Giovambattista H., A. Giacomí y V. Rascio. LEMIT, serie II, nº 31, 1949.
5. Estudio sobre curtido vegetal en las condiciones utilizadas en la República Argentina. Influencia del pH en el curtido con extracto de quebracho sulfitado. Giovambattista H., A. Giacomí y W. Palavecino. LEMIT, serie II, nº 37, 1950. V Congreso Sudamericano de Química, Lima, Perú, 1951.
6. Estudio sobre curtido vegetal en las condiciones utilizadas en la República Argentina. Curtido mixto con extracto de quebracho directo y sulfitado. Giovambattista H., A. Giacomí y W. Palavecino. LEMIT, serie II, nº 45 1952. Industria y Química, 14, 262, 1952.
7. Water absorption of vegetable tanned sole leather. Giovambattista H. and A. Giacomí. Journal of the American Leather Chemists Association, 51, 283, 1956. LEMIT, serie II, nº 58, 1956.
8. Cueros curtidos al cromo. Características físicas y químicas. Giovambattista H. IV Sesiones Químicas Rioplatenses, Montevideo, 1957.

9. Precurtido al cromo en el curtido con extracto de quebracho. Características físicas y químicas del material obtenido. Giovambattista H. Revista Química Industrial, X, 3, nº 2, 480, 1957 (Uruguay). IV Sesiones Químicas Rioplatenses, Montevideo, 1957.
10. Procedimiento de insolubilización de materias hidrosolubles del cuero e influencia sobre sus propiedades. I parte. Giovambattista H., H. Moggia y L.E. Lasta. VII Congreso Latinoamericano de Química, México, 1959.
11. Curtición combinada cromo vegetal en la elaboración del cuero para suelas. II. Ensayos en planta. Giovambattista H., N. Lacour y C.A. Bernardi. Industria y Química. 20, (4), 434, 1960. VII Congreso Latinoamericano de Química, México, 1959.
12. Proceso del curtido al cromo. Estudio del mecanismo cinético en base al agotamiento de la fase externa. I y II. Sofía A. Rev. Facultad Ciencias Químicas U.N.L.P., 34, 173, 1962-63. IX Sesiones Químicas Argentinas, Tucumán, 1960.
13. Procedimiento de insolubilización de materias hidrosolubles del cuero e influencia sobre sus propiedades. III parte. Giovambattista H. y H.R. Moggia. Comisión de Investigación Científica de la Prov. de Buenos Aires, Memoria 1961-62, 731, 1963. 1er. Congreso Interamericano de Ingeniería Química, San Juan de Puerto Rico, 1961.
14. Proceso de secado de cueros de curtición vegetal. Vodanovich R., H. Giovambattista y J.J. Ronco. Comisión de Investigación Científica de la Prov. de Buenos Aires, Memoria 1961-62, 739, 1963. 1er. Congreso Interamericano de Ingeniería Química, San Juan de Puerto Rico, 1961.
15. Estudio cinético del proceso de curtimiento al cromo. III. Influencia de la concentración de cromo y de la concentración y naturaleza de la sal neutra adicionada al baño curtiante. Giovambattista H. y A. Sofía. Revista de la Asociación Argentina de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 4, 100, 1963. Comisión de Inves

- tigación Científica de la Prov. de Buenos Aires, Memoria 1961-62, 681, 1963. 1er. Congreso Interamericano de Ingeniería Química, San Juan de Puerto Rico, 1961.
16. Estudio cinético del proceso de curtimiento al cromo. IV. Influencia de la adición de sales complejantes orgánicas. Giovambattista H. y A. Sofía. Revista de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 4, 159, 1963. VIII Congreso Latinoamericano de Química, Buenos Aires, 1962.
 17. Orígenes, actividades y perspectivas futuras del CITEC. Giovambattista H. y A. Sofía. Revista O' Cortume, n° 70 23/31, 1963; CICA, 12, 59/63, 1963.
 18. Estudio cinético del proceso de curtimiento al cromo. V y VI parte. Giovambattista H. y Sofía A. Revista de la Asoc. Arg. de Quím. y Técnicos de la industria del Cuero, 5, 69, 1964. 2º Congreso Interamericano de Ingeniería Química, Lima, Perú, 1964.
 19. Resistencia a la abrasión del cuero para suela de producción nacional. Giovambattista H., A. Sofía y F. Díaz, 1964 (inédito).
 20. Resistencia al desgarrar del cuero. Giovambattista H., A. Sofía y L.E. Lasta. I Simposio del Cuero, La Plata, 1964 (inédito).
 21. Curtición vegetal sistema solvente. Giovambattista H. y A. Angelinetti. I Simposio del Cuero, La Plata, 1964 (inédito).
 22. Curtición combinada formaldehído-extracto de quebracho sulfitado. Giovambattista H., N.A. Lacour y C. Bernardi. I Simposio del Cuero, La Plata, 1964 (inédito).
 23. Plasticidad y otras propiedades del cuero para capellada elaborado en diferentes condiciones. Giovambattista H., N.A. Lacour, N. Murzich y C. Bernardi. 1965 (inédito).

24. Absorción de agua del cuero para suela. Nota sobre el procedimiento Kubelka. I.U.P./ 7. Sofía A., H. Giovambattista y L.E. Lasta. Rev. de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 6, 57, 1965.
25. Resistencia al agua del cuero para suela de producción nacional. Su determinación en condiciones estáticas y dinámicas. I parte. Giovambattista H., A. Sofía, C. A. Bernardi y F. Díaz. Rev. de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 8, 31, 1967.
26. Resistencia al agua del cuero para suela de producción nacional. Su determinación en condiciones estáticas y dinámicas. II parte. Giovambattista H., A. Sofía, C.A. Bernardi y F. Díaz. Rev. de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 8, 41, 1967. 1er. Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Buenos Aires, 1966.
27. Antecedentes para una norma sobre calzado. I. Resistencia a la tracción del cuero para suela. Giovambattista H. y R. García. Rev. de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 8, 122/39, 1967.
28. Correlación entre el ensayo de tracción y estallido de cueros para capellada. Giovambattista H., A. Sofía y D. Egüen. III Simposio sobre Tecnología del Cuero, La Plata, 1967.(inédito).
29. Antecedentes para una norma sobre calzado. II. Valores de absorción de agua (Kubelka) en el área del crupón e incidencia de algunas operaciones del montaje de la suela. Giovambattista H., A. Sofía y D. Egüen. Rev. de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 10, 1/14, 1969.
30. Incidencia del recurtido y el engrase sobre algunas propiedades del cuero vacuno para empeines de calzado. Lacour N.A. Rev. de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 10, 110/35, 1969.
31. The influence of retannage, drying and method of fin-

- ish application on the characteristics of the finished leather. Landmann A.W. and A. Sofía. Journal of the Society of Leather Trades' Chemists, 53, (12), 481/93, 1969. LEMIT 2-1970, serie II, nº 159, 1/30. XI Congreso de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero, Londres, 1969.
32. The influence of the resin/casein ratio on finish performance. Landmann A. and A. Sofía. Journal of the Society of Leather Trades' Chemists, 53, (12), 494/508, 1969. Revista Asoc. Arg. Químicos y Técnicos Industria del Cuero, 11, 128/147, 1970. XI Congreso de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos y Técnicos del Cuero, Londres, 1969.
33. La Asociación de Investigación de los Fabricantes Británicos de Calzado y Afines (SATRA). Sofía A. CICA, 18, (220), 17/27, 1969.
34. The effect of retannage and nature of the finish on water vapour permeability and other characteristics of the finished leather. Landmann A.W. and A. Sofía. Journal of the Society of Leather Trades' Chemists, 54, (1), 3/26, 1970. LEMIT, 2-1970, serie II, nº 160, 31/81. XI Congreso de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero, Londres, 1969.
35. Influencia de la formulación del fondo y del cubrimiento sobre las propiedades del cuero terminado. Sofía A. V.D. Vera y J.A. Vergara. Revista de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 11, 43/63, 1970. LEMIT, 2-1970, serie II, nº 161, 83/113. Primer Premio del Concurso X Aniversario de la Asociación Argentina de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, noviembre 1969.
36. Informe sobre el XI Congreso de la Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero. Sofía A. Revista de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 11, 22/34, 1970.
37. Pieles ovinas. El proceso Two-from-One. Sofía A. CICA,

18, (223), 11/12, 1970.

38. La microscopía y el cuero. Vera V.D. y R.O. García. Rev. de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 11, 186/202, 1970. LEMIT, 2-1970, serie II, nº 162, 115/141.
39. El sable corvo del Libertador de América. Capítulo 3. Informe de identificación del cuero. Sección Cueros del LEMIT. Publicación del Regimiento de Granaderos a Caballo "General San Martín", 1969.
40. La Unión Internacional de Sociedades de Químicos del Cuero (IULCS). Sofía A. Rev. de la Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 11, 116/121, 1970.
41. La impregnación del cuero para capellada. Sofía A., V. D. Vera y J. Vergara. (Inédito) 1970.
42. Der Einfluss von Enthaarungsmethoden auf Menge und Zusammensetzung des abwassers. II Weitere Untersuchungen. Frendrup W. und A. Angelinetti. Das Leder. 11, 245/251, 1971. CICA, 20, (249), 32-38, 1972. Cuoio, Pelli, Mat. Concianti, 48, 269, 1972. LEMIT ANALES, 1-1973, serie II, nº 225, 46/61.
43. Eucalyptus. Sus propiedades como agente recurtiente de cueros para capellada. Estudio comparativo con otros recurtientes. Angelinetti A.R. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1971.
44. Eucalyptus. Sus propiedades como agente recurtiente de cueros para capellada. Parte II. Sulfitación del extracto. Angelinetti A. R. Rev. Asoc. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 12, 15/30, 1971.
45. Informe sobre la XXVIII Semana Internacional del Cuero, París, 1970. Sofía A. CICA, 19, (236), 11/14, 1971.
46. Verificación del Grado de Regularidad de la calidad de

- cueros de fabricación nacional. Giovambattista H., A. Soffía, C.A. Bernardi, D. Egüen y J.J. Urrizmendi. Rev. Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 12, 128/141, 1971. LEMIT, 1-1972, serie II, nº 206, 115/136. II Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Buenos Aires, 1970.
47. Impregnación superficial del cuero. Parte I. Variaciones en la formulación del impregnante. Soffía A., V.D. Vera y J. Vergara. Rev. Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 12, 147/163, 1971. LEMIT, 1-1972, serie II, nº 200, 1/22. Journal of the Society of leather trades' Chemists, 56, 271-285, 1972. II Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Buenos Aires, 1970.
48. Impregnación superficial del cuero. Parte II. Comportamiento de algunos impregnantes acrílicos. Soffía A., V.D. Vera y J. Vergara. Rev. Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 12, 164/178, 1971. LEMIT, 1-1972, serie II, nº 201, 23/46. Journal of the Society of Leather Trades' Chemists, 56, 299-310, 1972. II Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Buenos Aires, 1970.
49. Cuero a impregnar. Parte I. Su nutrición con aceites sulfatados y sulfitados. Soffía A., V.D. Vera y J. Vergara. LEMIT, 1-1972, serie II, nº 202, 47/68. Rev. Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 13, 33/46, 1972. II Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Buenos Aires, 1970.
50. Glutaraldehído. Su aplicación como recurtiente. Angellini A. R., N.A. Lacour y V.M. González. LEMIT, 1-1972 serie II, nº 203, 69/82. Rev. Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 13, 107-115, 1972. II Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Buenos Aires, 1970.
51. Influencia de la naturaleza del nutriente y otros fac-

- tores sobre las propiedades del cuero semiterminado. Parte I. Lacour N.A. y A. Angelinetti. LEMIT, 1-1972, serie II, nº 204, 83/100. Rev. Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 13, 4/14, 1972. II Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Buenos Aires, 1970.
52. Influencia de la naturaleza del nutriente y otros factores sobre las propiedades del cuero semiterminado. Parte II. Lacour N.A., A.R. Angelinetti y F.A. Lucchese. LEMIT, 1-1972, serie II, nº 205, 101/114. Rev. Asoc. Arg. de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 13, 15/32, 1972. II Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Buenos Aires, 1970.
53. Proyecto Multinacional Tecnología de la Curtición. Organización de los Estados Americanos (OEA). Giovambattista H. LEMIT, 1-1972, serie II, nº 207, 137/152. Memoria del II Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, 71/81, 1972.
54. Investigación y Desarrollo en materia de pieles y cueros. Sofía A. CICA, 20, (248), 25/32, 1972.
55. Quince años de literatura en el campo de efluentes de curtiembre. Angelinetti A.R. CICA, 20, (250), 33/38, 1972.
56. Influencia de la naturaleza del nutriente y otros factores sobre las propiedades del cuero semiterminado. Parte III. Aceites clorosulfonados. Angelinetti A.R., N.A. Lacour y F. Lucchese. Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 13, 65/77, 1972. LEMIT Anales, 1-1973, serie II, nº 224, 25/45.
57. Apostillas de acabado. Parte I. O tratamento de superficie de couro ou acabamento. Sofía A. Escola Técnica de Curtimento-SENAI, Brasil, 1972.
58. Apostillas de acabado. Parte II. Ensaio físicos; mecánicos, químicos e gerais. Sofía A. Escola Técnica de Curtimento-SENAI, Brasil, 1972.

59. Apostillas de acabamento. Parte III. Avaliação de emulsão de polímeros. Sofia A. Escola Técnica de Curtimento SENAI, Brasil, 1972.
60. Apostillas de acabamento. Parte IV. Método de standardização de acabamento. Sofia A. Escola Técnica de Curtimento-SENAI, Brasil, 1972.
61. Impressões sobre a situação atual do setor coureiro do Brasil. Sofia A. Exclusivo, nº 80, 7, 1972.
62. La formación de recursos humanos para la industria curtidora. Sofia A. Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 13, (5), 157/166, 1972.
63. CITEC. Centro de Investigación de Tecnología del Cuero. Diez años al servicio de la industria del cuero. Giovambattista H. Revista Cueril Latinoamericana, 24, (244), 11/20, 1972.
64. Impregnación del cuero con resinas acrílicas. Brenes Guerrero F. Tesis doctoral realizada en el CITEC. Publicada por la Universidad de San José de Costa Rica, 1972.
65. El Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC) y el Proyecto Multinacional Tecnología de la Curtición de la Organización de los Estados Americanos. OEA. Giovambattista H. Revista Latinoamericana de Ingeniería Química y Química Aplicada, 3, (2), S 43/54, 1973.
66. Impregnación superficial del cuero. Parte III. La adición de humectante. Sofia A., V. D. Vera, L. Matamala Simmonds y J. A. Vergara. LEMIT - Anales, 1-1973, Serie II, nº 223, 1/24; Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos de la Industria Cuero, 14, (4), 89/105, 1973. III Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Porto Alegre, 1972.
67. Impregnación superficial del cuero. Parte IV. Adición de aceite y solventes. Sofia A., V. D. Vera, O. Jacó Scheffel y J. A. Vergara. LEMIT - Anales, 1-1973, Serie II, nº 226. 63/82. Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos de la Industria Cuero, 14, (4), 106/117, 1973. III Congreso Latino-

americano de Químicos del Cuero. Porto Alegre, 1972.

68. Cuero a impregnar. Parte II. Recurtido y nutrición. Sofía A., V. D. Vera y J. A. Vergara. LEMIT - Anales, 1-1973, Serie II, nº 227, 83/98. Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 14, (3), 53/63, 1973. III Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero. Porto Alegre, 1972.
69. Porosidad del cuero para capellada. Estudio de los métodos de preparación de la muestra. Vera V. D., A. Sofía, J. A. Vergara y D. Egüen. LEMIT - Anales, 1-1973, Serie II, nº 228, 99/110. III Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Porto Alegre, 1972.
70. Impregnación en fulón del cuero en estado húmedo. Sofía A., V. D. Vera y J. A. Vergara. LEMIT - Anales, 1-1973, Serie II, nº 229, 111/124. Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos de la Industria Cuero, 14, (2), 20/38, 1973. III Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Porto Alegre, 1972.
71. Recurtimiento con extracto de quebracho sulfitado semisoluble. Parte I. Factores condicionantes de la acción recurtiente. Angelinetti A. R., N. A. Lacour y L. E. Lasta. LEMIT - Anales, 1-1973, Serie II, nº 230, 125/142. Revista Asociación Químicos Españoles Industria del Cuero, 25, (3), 55/66, 1974. III Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Porto Alegre 1972.
72. Recurtimiento con extracto de quebracho sulfitado semisoluble. Parte II. Naturaleza del nutriente. Lacour N. A., Angelinetti A. R., B. Santos y A. Scheffler. LEMIT - Anales, 1-1973, Serie II, nº 231, 143/158. Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 15, (1), 1/9, 1974. III Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Porto Alegre, 1972.
73. Recurtimiento con extracto de quebracho sulfitado semisoluble. Parte III. Mezcla con taninos sintéticos. Angelinetti A. R., N. A. Lacour y B. Santos. LEMIT - Anales,

- 1-1973, Serie II, nº 232, 159/178. Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 15, (2), 31/42, 1974. III Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Porto Alegre, 1972.
74. Nutrición con aceites clorados. Parte I. Niveles de concentración. Lacour N. A., A. R. Angelinetti, L. E. Lasta y C. Bernardi. LEMIT - Anales, 1-1973, Serie II, nº 233, 179/194. Rev. Asoc. Arg. Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, 14, (2), 39/48, 1973. III Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Porto Alegre, 1972.
75. Variabilidad de propiedades físicas del cuero. Parte I. Ensayo con Lastometer. Giovambattista H., J. Dreón y J. Ciacciarelli. LEMIT - Anales, 1-1973, Serie II, nº 234, 195/231.
76. Factibilidad de la instalación de curtiembres en los polos de desarrollo de la Provincia de Buenos Aires. Lacour N. A., A. R. Angelinetti, V. D. Vera y A. Sofía (inédito), 1973.
77. Universidad, tecnología e industria. Sofía A. Universidad de San José de Costa Rica, mayo 1973.
78. Tratamiento de la superficie del cuero y evaluación de polimerizados. Sofía A. Departamento de Química, Universidad de San José de Costa Rica, mayo 1973.
79. Hidrofugación del cuero. Lacour N. A. (inédito), 1973.
80. Reutilización de licores de pelambre. Angelinetti A. R. y C. Cantera (inédito), 1974.
81. La industria del cuero, sus manufacturas. Investigación tecnológica e impresiones recogidas en el Japón. Parte I. Ciacciarelli J. A. CICA, 23, (278), 17/22, 1974.
82. La industria del cuero, sus manufacturas. Investigación tecnológica e impresiones recogidas en el Japón. Parte II. Ciacciarelli J. A. CICA, 23, (279), 19/25, 1974.

83. Impregnantes acrílicos. Parte I. Polimerización en emulsión. Vergara J. A., A. Sofía y V. D. Vera (inédito), 1974.
84. Impregnantes acrílicos. Parte II. Incidencia sobre el break y la rigidez del cuero. Vera V. D., A. Sofía, J. A. Vergara y D. Egüen (inédito), 1974.
85. Determination of the equivalent pore radius in leather. Technical note. Grigera J. R., A. A. Acosta y V. D. Vera. Journal of the American Leather Chemists Association, 69, (8), 373, 1974.
86. Informe sobre la industria curtidora y afines. Sofía A., LEMIT - Anales, 4-1974, Serie II, nº 276, 1/54.
87. Estudios sobre porosidad de pieles y cueros. Determinación de radio de poro equivalente en cueros. Grigera J. R., A. A. Acosta y V. D. Vera. LEMIT - Anales, 4-1974, Serie II, nº 277, 55/66. IV Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Santiago de Chile, 1974.
88. Correlación entre ensayos de tracción y de estallido. Dreón J. R., J. A. Ciacciarelli, H. Giovambattista y A. Sofía. LEMIT - Anales, 4-1974, Serie II, nº 278, 67/78. IV Simposio sobre Tecnología del Cuero, Buenos Aires, 1973.
89. La firmeza de la flor del cuero y el proceso de impregnación con resinas acrílicas. Sofía A., V. D. Vera y J. A. Vergara. LEMIT - Anales, 4-1974, Serie II, nº 279, 79/91. IV Simposio sobre Tecnología del Cuero, Buenos Aires, 1973.
90. Reducción del volumen y grado de contaminación del efluente en el proceso de curtimiento. Angélinetti R. LEMIT - Anales, 4-1974, Serie II, nº 280, 93/100. IV Simposio sobre Tecnología del Cuero, Buenos Aires, 1973.
91. Tiempo de penetración del impregnante en el cuero. Sofía A., V. D. Vera y J. A. Vergara. LEMIT - Anales, 2-1975, Serie II, nº 288, 1/13. IV Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Santiago de Chile, 1974.

nicos del Cuero, Santiago de Chile, 1974.

92. Latinoamérica ante el desafío de la investigación sobre curtidos. Sofía A. y V. D. Vera. LEMIT - Anales, 2-1975, Serie II, nº 290, 37/54. IV Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Santiago de Chile, 1974.
93. Proceso de curtición vegetal "sin efluentes". Aplicación de un depilado enzimático. Angelinetti A. R., C. Cantera, A. Sofía y A. Camacho. LEMIT - Anales, 2-1975, Serie II, nº 292, 85/98. IV Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Santiago de Chile, 1974.
94. Variabilidad y muestreo de cueros. Giovambattista H., J. Dreón y A. Sofía. LEMIT - Anales, 2-1975, Serie II, nº 291, 55/84. IV Congreso Latinoamericano de Químicos del Cuero, Santiago de Chile, 1974.
95. Factibilidad de aplicación de un método rápido y "sin efluentes" para la obtención de cueros vacunos semicromo. Angelinetti A. R., C. Cantera y A. Sofía. LEMIT - Anales, 2-1975, Serie II, nº 292, 85/98.
96. Propiedades del cuero nutrido con compuestos clorados. Lacour N. A., C. Bernardi y A. Sofía. (inédito), 1975.
97. La impregnación del cuero para capellada. Sofía A., V. D. Vera y J. Vergara. (inédito), 1975.
98. Estudio comparativo de sistemas de pelambre con reducción de efluentes. Angelinetti A. R., C. S. Cantera, A. Sofía y P. Herrera. (inédito), 1975.

Este ejemplar se terminó de
imprimir en los Talleres Grá-
ficos del M. O. P., el día 15
de abril de 1975

Se permite la reproducción total o parcial de estos trabajos
siempre que se deje constancia de la fuente de origen